

LIBRARY OF THE
FEB 23 1915

MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXXV. BAND. IX. HEFT.

NOVEMBER 1914.

(AUSGEGEBEN AM 27. NOVEMBER 1914.)

(MIT 6 TEXTFIGUREN.)

FÜR SEPTEMBER UND OKTOBER WURDE DER AKADEM. FERIEN
WEGEN KEIN HEFT AUSGEGEBEN.

WIEN, 1914.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

	Seite
Zerner E. , Die Struktur des Erythrins	1021
— und Waltuch R. , Zur Kenntnis der Pentosurie	1025
Wegscheider R. und Joachimowitz A. , Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXVIII. Abhandlung: Über Phenylthioglykol- <i>o</i> -carbonsäure. (Mit 2 Textfiguren)	1037
Kremann R. und Rodemund H. , Über einige doppelte Umsetzungen des als Nebenprodukt des Le Blanc'schen Sodaverfahrens abfallenden Calciumthiosulfates vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes und der Phasenlehre. (Mit 4 Textfiguren)	1061
Klimont J. , Meisl E. und Mayer K. , Über die Bestandteile tierischer Fette. Über das Fett von <i>Caballus equus</i>	1115
Eckert A. und Steiner K. , Zur Kenntnis der Anthrimide	1129
— und Steiner K. , Eine neue Synthese des Phenazins	1153
Skrabal A. , Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite. VIII. Die Temperaturkoeffizienten der reziproken Reaktionen des Jod-Jodatgleichgewichtes	1157

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kremann R.**, **Meingas R.** und **Gugl F.**, Über die Energieänderungen binärer Systeme. II. Mitteilung: Die Volumänderungen und Wärmeerscheinungen bei Bildung binärer Gemische. (Mit 8 Textfiguren.)
- und **Meingast R.**, Über die Energieänderungen binärer Systeme. III. Mitteilung: Die Oberflächenspannungen binärer Gemische. (Mit 26 Textfiguren.)
- **Gugl F.** und **Meingast R.**, Über die Energieänderungen binärer Systeme. IV. Mitteilung: Die innere Reibung binärer Gemische. (Mit 24 Textfiguren.)
- und **Lorber J.**, Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung. VI. Mitteilung: Über die kathodischen funkenden Abscheidungen aus gemischten eisen-sulfat-magnesiumchlorid-glycerinhaltigen Bädern. (Mit 3 Tafeln und 4 Textfiguren.)
- und **Schniderschitz N.**, Über die Polymorphieerscheinungen des Codeins und Narkotins. (Mit 1 Textfigur.)
- Hönigschmid O.** und **Horovitz St.**, Über das Atomgewicht des »Uranbleis«.
- Ertl A.**, Über das Einwirkungsprodukt von Oxalsäurediäthylester auf 1, 2-Diaminoanthrachinon.
- Franke A.** und **Lieben F.**, Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf höhere diprimäre Glykole.
- Ehrlich V.** und **Russ F.**, Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon. (II. Mitteilung.)

Die Struktur des Erythrins

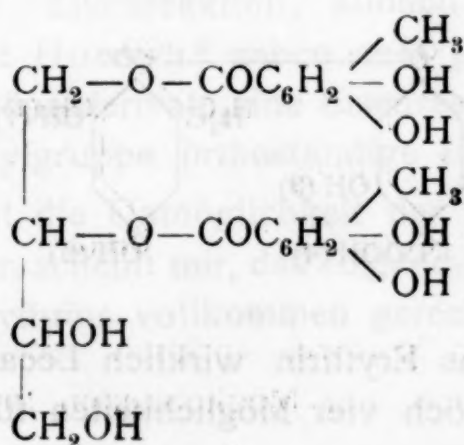
von

Ernst Zerner.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1914.)

Das in einer Reihe von Flechten vorkommende Erythrin (auch Erythrinsäure genannt) ist Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, an die sich die besten Namen knüpfen. Wenn wir von den etwas phantastischen von Juillard¹ aufgestellten Konstitutionsformeln absehen — soweit sie die Lecanorsäure betreffen, sind sie ja auch schon experimentell mit Sicherheit widerlegt — so sind im wesentlichen zwei Strukturformeln für das Erythrin aufgestellt worden, die eine von de Luynes,² die andere in neuerer Zeit von O. Hesse.³ De Luynes gibt dem Erythrin die Formel eines zweifach orsellinsäuren Erythrits:



¹ Bl. (3), 31, 610 (1904).

² A. 132, 355 (1864); C. r. 59, 81 (1864); Beilstein, II, 1752.

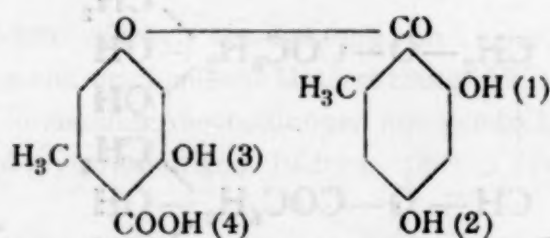
³ J. pr. (2), 62, 471 (1900); Beilstein, II, 1032.

wobei natürlich unentschieden bleibt, welche Hydroxyle des Erythrits an der Veresterung der beiden Orsellinsäuremoleküle beteiligt sind.

Diese Formulierung leidet jedoch, wie schon O. Hesse¹ zum Teil hervorgehoben hat, an zwei Mängeln. Zunächst erkennt sie dem Erythrin keine freie Carboxylgruppe zu und läßt infolgedessen die sauren Eigenschaften des Erythrins, speziell die Löslichkeit in Natriumbicarbonat, unerklärt. Insbesondere aber steht sie im Widerspruch mit der Tatsache, daß das Erythrin bei der Hydrolyse oder Alkoholyse in Pikroerythrin (einer Kombination von 1 Mol Orsellinsäure und 1 Mol Erythrit) und Orsellinsäure, beziehungsweise Orsellinsäureester zerfällt. Denn nach der Formel de Luynes' sind beide Orsellinsäurereste gleichmäßig mit dem Erythrit verbunden, und es ist nicht einzusehen, warum der eine durch Wasser oder Alkohol abspaltbar sein sollte und der andere nicht.

Um diese Widersprüche zu beseitigen, stellt Hesse² eine neue Formel für das Erythrin auf, die es als Lecanorylerythrit erscheinen läßt. Ich möchte nun zeigen, daß aus rein theoretischen Erwägungen auch diese Konstitutionsformel nicht aufrechterhalten werden kann.

Die Struktur der Lecanorsäure ist in letzter Zeit durch Emil und Hermann O. L. Fischer³ auf synthetischem Wege einwandfrei bewiesen worden:



Wenn also das Erythrin wirklich Lecanorylerythrit ist, so kommen nur noch vier Möglichkeiten für diesen Körper

¹ J. pr. (2) 57, 258 (1898).

² L. c.

³ B. 46, 1138 (1913).

in Betracht, der Erythrit kann an einem der drei Hydroxyle haften oder an der Carboxylgruppe.

Nach Hesse¹ soll es zwei ineinander leicht umwandelbare Modifikationen des Erythrins geben, eine, die in Natriumbicarbonat löslich ist, und eine zweite, durch Erhitzen aus der ersten entstehende, die kein freies Carboxyl mehr enthält. Die erste könnte den Erythrit in Stellung 2, die zweite an der Carboxylgruppe in Stellung 4 tragen.

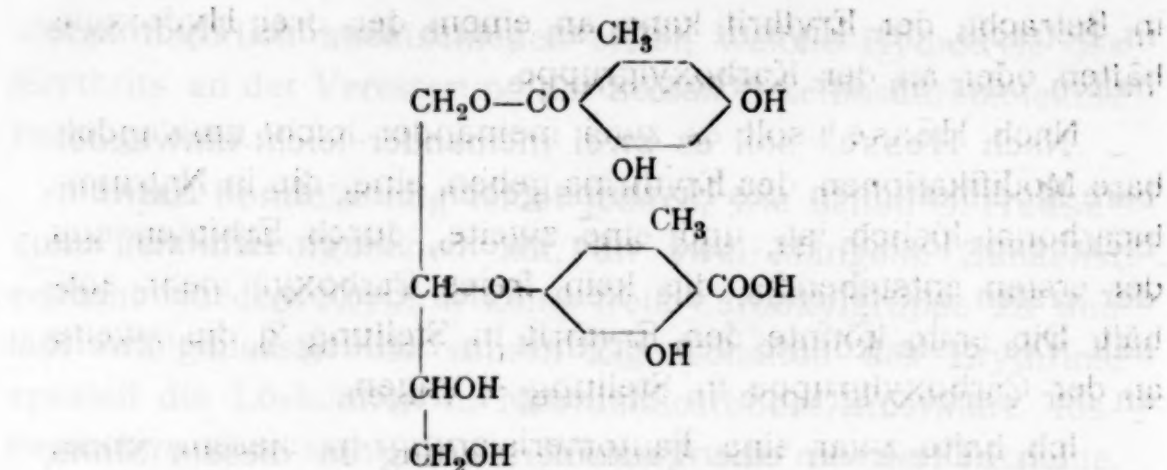
Ich halte zwar eine Tautomerisierung in diesem Sinne, bei welcher das ganze Erythritmolekül eine Wanderung erfahren müßte, für höchst unwahrscheinlich, allein, selbst ihre Möglichkeit vorausgesetzt, kann wenigstens die in Natriumbicarbonat lösliche Modifikation, die also noch eine freie Carboxylgruppe enthalten muß, nicht die Formel eines Lecanorylerythrins haben, und zwar aus folgenden Gründen:

Unter der Annahme, daß die Carboxylgruppe frei bleibt, sind nur noch drei mögliche Haftstellen für den Erythrit vorhanden, die drei Hydroxyle. In 1 und 2 kann aber der Erythrit nicht stehen, denn sonst müßte man bei der Alkoholyse mit Methylalkohol nicht Orsellinsäuremethylester und Pikroerythrin, sondern Orsellinsäure und Pikroerythrinmethylester erhalten, wie sofort bei Betrachtung der Formel der Lecanorsäure klar wird. Der Erythrit muß also an der linken Seite des Moleküls hängen. Aber auch Stellung 3 ist unmöglich, denn das Pikroerythrin gibt ebenso wie das Erythrin eine violettrote Eisenreaktion, ähnlich der Salicylsäure. E. Fischer und Hoesch² haben aber gezeigt, daß nur diejenigen Orsellinsäurederivate eine Eisenreaktion liefern, welche das zur Carboxylgruppe orthoständige Hydroxyl frei haben.

Daraus geht die Unmöglichkeit der Hesse'schen Formel hervor. Hingegen scheint mir, daß folgende Formel den Eigenschaften des Erythrins vollkommen gerecht wird.

¹ J. pr. [2] 73, 141 (1906).

² A. 391, 351 (1912).



Nach dieser Formel wäre also das Erythrin eine gleichzeitig äther- und esterartige Kombination von Orsellinsäure und Erythrit, wobei selbstverständlich wiederum offen bleibt, welche Hydroxyle des Erythrins an der Paarung teilnehmen. Das esterartig gebundene Molekül Orsellinsäure wird schon durch Hydrolyse, beziehungsweise Alkoholyse abgespalten, Erythrin und Pikroerythrin sind noch Säuren, daher ihre Löslichkeit in Natriumcarbonat, das Pikroerythrin endlich gibt noch die violette Eisenreaktion, da das orthoständige Hydroxyl frei ist.

Zur Kenntnis der Pentosurie

von

Ernst Zerner und Rudolfine Waltuch.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1914.)

Vor kurzem haben wir gezeigt,¹ das in zwei Fällen von Pentosurie, die uns Herr Privatdozent Dr. Porges liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt hat, der Zucker sicherlich der *d*-Xylosegruppe angehört. Der Nachweis war in sehr einfacher Weise dadurch erbracht worden, daß das aus dem Harn direkt in üblicher Weise leicht herzustellende Osazon mit *l*-Xylosazon gemischt, eine sehr wesentliche Schmelzpunktserhöhung gab.

Wir möchten bei dieser Gelegenheit nochmals den diagnostischen Wert dieser Probe hervorheben, die in einfachster Weise gestattet, zwischen Arabinosazon und Xylosazon zu unterscheiden. Gibt das zu prüfende Pentosazon, dessen Drehung man vorerst gar nicht untersuchen muß, entweder mit *l*-Xylosazon, oder mit unserem Harnpentosazon gemischt, eine erhebliche Schmelzpunktselevation, so muß es der optische Antipode des betreffenden Osazons sein; tritt hingegen in keinem Fall eine Erhöhung des Schmelzpunktes ein, so liegt Arabinosazon vor.²

Da nun schon vor längerer Zeit Neuberg³ aus einem Pentoseharn *d*, *l*-Arabinose in Substanz isoliert hat, mußten

¹ M. 34, 879 (1913); Bio. Z. 58, 410 (1913).

² Wir sind selbstverständlich gerne bereit, Interessenten kleine Mengen Harnpentosazon zur Ausführung dieser Probe zu überlassen.

³ Berl. Ber., 33, 2243 (1900).

wir zu dem Schluß kommen, daß es verschiedene Arten von Pentosurie gibt. Der Fall, welchen Aron¹ studiert hat, scheint sich dem Neuberg'schen anzuschließen. Hingegen stand es fest, daß in den Fällen, welche Luzatto,² Klercker³ und Levene und La Forge⁴ untersucht haben, die zugrundeliegende Pentose gewiß nicht Arabinose sein kann.

Unterdessen hat sich herausgestellt, daß der Fall der Herren Levene und La Forge mit dem unseren identisch ist. Herr Levene hat die Güte gehabt, auf unsere Bitte den Mischschmelzpunkt seines Harnpentosazons mit *l*-Xylosazon zu bestimmen und hat die auch von uns beobachtete beträchtliche Schmelzpunktserhöhung beobachtet.⁵

Ferner haben wir wiederum durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Porges einen dritten Pentoseharn zur Untersuchung erhalten. Der betreffende Patient, der bloß in ambulatorischer Behandlung war, schied, wovon wir uns selbst überzeugt haben, bei gemischter Kost durch mehrere Monate dauernd Pentose aus. Die Harnuntersuchung ergab:

Spezifisches Gewicht.....	1·040,
Geruch.....	normal,
Farbe.....	rotgelb,
Reaktion.....	sauer,
Eiweiß.....	negativ,
Zucker.....	Fehling'sche, Nylander'sche, Orcin- und Phorogluzinreaktion positiv,
Zucker (quantitativ).....	0·3 bis 0·4% (titrimetrisch als Glukose).

Der Harn drehte schwach rechts, wurde daher vergoren und erwies sich nach der Vergärung als inaktiv. Die Reduktion vor der Gärung betrug 0·35%, nach der Gärung 0·30%. es enthielt also dieser Harn neben überwiegender Pentose eine kleine Menge Glukose, ein Befund, der nach neueren Unter-

¹ Zeitschr. für Kinderheilk., 1913, 177 ff.

² Beitr. zur chem. Physiol. und Pathol., VI., 87 (1905).

³ Arch. für klin. Med., 108, 277 ff. (1912).

⁴ Journ. of Biolog. Chem., 15, 481 (1913).

⁵ Privatmitteilung von Herrn P. A. Levene.

suchungen keine Überraschung bietet. Das Osazon zeigte nach dem Umkrystallisieren aus 20%igem Aceton den Schmelzpunkt 160 bis 163° und gab folgende analytischen Werte:

2.92 mg Substanz gaben nach Pregl 0.441 cm³ N₂ (21°, 730 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₂₀ O ₃ N ₄
N	16.84	17.07

Mit *l*-Xylosazon gemischt, schmolz es bei 199 bis 201°.

Demnach kennen wir nunmehr bereits vier Fälle von Pentosurie, in welchen der Zucker zweifellos der *d*-Xylosegruppe angehört.

Nach dieser Feststellung können nur mehr drei Zucker in Frage kommen, die *d*-Xylose, welche links dreht, die *l*-Lyxose, die erst vor kurzem von van Ekenstein und Blanksma¹ dargestellt worden ist und rechts dreht und die *d*-Xyloketose, die bisher unbekannt ist und deren Drehungsrichtung man auch noch nicht kennt.² Nur die *d*, *l*-Xyloketose ist von Neuberg³ durch Oxydation von *d*, *l*-Xylit erhalten worden. Es war also in erster Linie notwendig, die Drehungsrichtung des Zuckers einwandfrei festzustellen.

Das ist zum erstenmale Levene und La Forge gelungen, die auf eine höchst ingeniose, aber sehr komplizierte und wenig ergiebige Methode den Zucker von stickstoffhaltiger Substanz befreien und polarisieren konnten und fanden, daß die Pentose rechts drehe. Die recht gute Übereinstimmung zwischen Reduktions- und Drehungswert ließ sie an *l*-Ribose denken, ein Schluß, der natürlich durch die oben angeführte Mischschmelzpunktsprobe hinfällig geworden

¹ Chem. Weekblad 11, 189 bis 191; Cbl. 1914, I., 965.

² Vielleicht ist es nicht allzukühn, wenn man annimmt, daß die *d*-Xyloketose so wie ihr Osazon rechts drehen wird. Zumindest scheint uns dafür die Analogie zu sprechen:

d-Fruktose (links) → *d*-Glukosazon (links),
d-Sorbose (links) → *d*-Sorbinosazon (links).

³ Berl. Ber. 35, 2628 (1902)

⁴ L. c.

ist. Jedenfalls war aber durch die Konstatierung der Rechtsdrehung des Zuckers die *d*-Xylose ausgeschlossen.

Wir sind auf viel einfachere Weise zum Ziele gelangt, indem wir nämlich, einem Rat von Herrn Porges folgend, der mit dieser Methode ausgezeichnete Erfahrungen gemacht, den Harn mit Tierkohle schüttelten. Wir arbeiteten folgendermaßen:

Auf je 500 cm^3 (von eventuell beigemischem Toluol durch Filtration befreiten) Harn wurden zirka 10 bis 15 Teelöffel Blutkohle (Kahlbaum, fein gepulvert¹) zugegeben, gut durchgeschüttelt, absitzen gelassen und durch ein gehärtetes Faltenfilter filtriert; man erkennt deutlich, ob man genug Blutkohle zugegeben hat, weil nur in diesem Fall die beim Schütteln auftretenden großen Blasen sofort verschwinden. Der Harn muß nach dem Entfärben vollkommen wasserhell sein, sonst wird er beim Konzentrieren zu dunkel; in konzentriertem Zustand ist er auch durch andauerndes Schütteln mit Blutkohle nicht mehr zu entfärben. Mit dem Entfärben ist allerdings ein nicht unbeträchtlicher Zuckerverlust (bis ein Fünftel des ursprünglich vorhandenen) verbunden. Der so entfärbte Harn läßt sich glatt im Vakuum konzentrieren, was uns bei anders behandeltem Harn nicht gelungen ist.

Die polarimetrische Untersuchung des so entfärbten und dann konzentrierten Harnes ergab unzweifelhaft und ausnahmslos Rechtsdrehung. Zweimal stimmten die Zahlen mit den aus den Reduktionswerten für *l*-Lyxose berechneten überein, in der Mehrzahl der Fälle fielen sie jedoch zu gering aus. Hier eine Anzahl von korrespondierenden Bestimmungen (für *l*-Lyxose $[\alpha]_D = +13.9^\circ$).

Zucker (durch Reduktion)	Drehung berechnet	Drehung beobachtet
1.6%	+ 0.41°	+ 0.38°
2.5%	+ 0.70°	+ 0.68°
3.0%	+ 0.83°	+ 0.31°
3.1%	+ 0.86°	+ 0.38°
3.84%	+ 1.07°	+ 0.40°

(Von den beiden ersten Beobachtungen abgesehen, war der Harn immer auf zirka ein Zwanzigstel seines Volums konzentriert worden.)

Natürlich muß die tiefer als berechnet gefundene Drehung nicht viel zu sagen haben, denn sie kann ja durch linksdrehende Substanzen hervorgerufen sein, die zweifellos in

¹ Verschiedene andere Sorten Tierkohle haben kein günstiges Resultat ergeben.

jedem Harn vorkommen und bei der Konzentrierung gleichfalls angereichert werden, also in erster Linie auf gepaarte Glukuronsäuren. Tatsächlich fanden wir bei einem normalen Harn nach Behandlung mit Tierkohle und Konzentrierung auf ein Zwanzigstel eine Linksdrehung von 0.64° , was die oben erwähnten Unterschiede zwischen Reduktions- und Drehungswerten glatt erklären kann. Wir haben ferner auch *d*-Lyxose dargestellt nach Ruff und Ollendorff,¹ in normalem Harn gelöst, auf gleiche Art konzentriert und dabei eine zu hohe Linksdrehung gefunden.

Reduktion	Drehung beobachtet	Drehung berechnet
1.8%	-0.70°	-0.50°

Es war also sehr wahrscheinlich, daß die Harnpentose *d*-Lyxose sei. Da es jedoch weder Levene und La Forge,² noch uns gelungen ist, bei der Oxydation ein krystallisiertes Produkt zu erhalten, während man bei Anwesenheit von *d*-Lyxose hätte erwarten sollen, daß sich das schön krystallisierende Lyxonsäurelektion isolieren ließe, so schien es gut, die Lyxose auch in Form eines Derivates zu fassen, um den Schluß sicherzustellen.

Sehr geeignet schien hierzu das kürzlich von v. Braun³ dargestellte Diphenylmethandimethyldihydrazon der Lyxose zu sein, da es sich durch große Schwerlöslichkeit auszeichnet. Wir haben daher unseren konzentrierten Pentoseharn, in welchem der Zucker durchschnittlich auf 3% , einmal auch bis 8% angereichert war, mit dem Braun'schen Reagens behandelt.

Schon in unserer ersten Mitteilung haben wir erwähnt, daß der native Pentoseharn mit Diphenylmethandimethyldihydrazin kleine Mengen eines Niederschlages gibt, den wir damals — es handelte sich ja dort bloß um die Ausschließung der Arabinose — wegen seiner geringen Quantität wenig

¹ Berl. Ber., 33, 1801 (1900).

² L. c.

³ Berl. Ber., 46, 3951 (1913).

beachteten. Bei Verwendung von konzentriertem Harn erhielten wir bedeutend größere Quantitäten Niederschlag, jedoch dem Augenschein nach immer noch viel weniger, als dem Zucker-gehalt entsprechend zu erwarten gewesen wäre. Der Niederschlag schied sich, oft schon nach wenigen Stunden, als amorpher roter, oft an der Wand klebender Körper aus; durch Schütteln auf der Maschine konnte man ihn zu einen Klumpen vereinigen. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen, mit etwas Wasser nachgewaschen und der Klumpen dann nochmals mit Alkohol ausgekocht, solange noch etwas in Lösung ging. Aus dem alkoholischen Auszug erhielten wir einen roten, amorphen Körper, der abgesaugt und auf Ton getrocknet, sehr unscharf bei 143 bis 149° schmolz, wobei er schon bei zirka 125° geringe Veränderungen zeigte. Produkte verschiedener Darstellungen gaben folgende Stickstoffwerte:

- I. 9.315 mg Substanz gaben nach Pregl 1.168 cm³ N₂ (731 mm, 20°),
- II. 6.57 mg Substanz gaben nach Pregl 0.833 cm³ N₂ (750 mm, 24°),
- III. 5.44 mg Substanz gaben nach Pregl 0.647 cm³ N₂ (737 mm, 18°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		
	I	II	III
N.....	14.50	14.38	13.53

Das vom Alkohol Ungelöste wurde in Pyridin gelöst und mit viel Alkohol gefällt. Wir erhielten so ein gelbbraunes Pulver, das sich im Schmelzpunktsapparat bei zirka 175° stark veränderte, aber bis zirka 225° nicht geschmolzen war.

10.620 mg dieses Pulvers gaben nach Pregl 0.1295 cm³ N₂ (22°, 737 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden
N.....	13.65

Für Lyxosediphenylmethandimethyldihydrazon C₂₅H₃₆O₈N₄ berechnet sich N 10.77%, hingegen verlangt ein aus bloß 1 Mol Zucker und 1 Mol Dihydrazin gebildetes Produkt C₂₀H₂₈O₄N₄ N 14.43%.

Da es von vornherein nicht ausgeschlossen, wenn auch sehr unwahrscheinlich war, daß die Lyxose im Gegensatz

zu den anderen Aldopentosen pro Molekül ein ganzes Mol des Dihydrazins in Anspruch nimmt, haben wir aus reiner *d*-Lyxose das schon von v. Braun dargestellte, aber nicht analysierte Hydrazon bereitet und analysiert. Herr Prof. Ruff (Danzig) hat uns durch gütige Vermittlung von Herrn Prof. G. Goldschmiedt eine kleine Quantität *d*-Lyxose überlassen, wofür beiden Herren auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Wir können die Beobachtungen v. Braun's vollkommen bestätigen, nur fanden wir den Schmelzpunkt nicht, wie v. Braun wohl versehentlich angibt, bei 156°, sondern bei zwei Präparaten verschiedener Provenienz bei 171°. Die Stickstoffbestimmung ergab N 11·10% statt N 10·77%, es kann also kein Zweifel sein, daß, wie bei Arabinose und Ribose, auch 2 Mol Lyxose mit 1 Mol Dihydrazin reagieren.

Es blieb also, wenn die Harnpentose tatsächlich *l*-Lyxose ist, nur die Möglichkeit übrig, daß das mit Diphenylmethan-dimethyldihydrazin bereitete Derivat ein Gemisch des Hydrazons mit einer Verunreinigung sei, die sich entweder durch das verhältnismäßig lange Stehen aus dem Hydrazin selbst bildet oder die aus dem Harn herrührt. Ersteres ist ausgeschlossen, da das Hydrazin in essigsaurer Lösung bei annähernd derselben Konzentration wie bei der Hauptreaktion nach mehrtägigem Stehen wohl eine Rotfärbung, aber keinen Niederschlag gab. Letzteres ist nicht ganz unmöglich, denn aus normalem zuckerfreiem Harn, den wir wie Pentoseharn zuerst mit Tierkohle behandelten und dann konzentrierten, erhielten wir mit dem Dihydrazin bei dreitägigem Stehen einen amorphen roten, in Alkohol nahezu vollständig löslichen Niederschlag, der sich schon bei zirka 130° im Kapillarrohr veränderte, aber erst bei zirka 142 bis 155° unscharf schmolz und folgenden Stickstoffwert gab:

2·39 mg Substanz gaben nach Pregl 0·387 cm³ N₂ (21°, 728 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden
N	17·95.

Es wäre also nicht ganz ausgeschlossen, daß das aus Harn und Diphenylmethandimethyldihydrazin erhaltene Produkt ein Gemisch von Lyxosehydrazon (10.77% N) und diesem nicht näher zu charakterisierenden Körper (N 17.95%) darstellt, was seinen Stickstoffwert von zirka 14% erklären könnte. Dem stehen aber zwei Momente entgegen. Erstens läßt sich aus diesem Gemisch weder mit Formaldehyd, noch mit Benzaldehyd der Zucker herauspalten, was allerdings vielleicht noch durch seine besondere Schwerlöslichkeit in Wasser zu erklären wäre. Zweitens aber, und was viel mehr ins Gewicht fällt, verhält sich *d*-Lyxose, die wir normalem Harn zugesetzt haben, wesentlich anders.

2 g *d*-Lyxose wurden in $1\frac{1}{2}$ l zuckerfreiem Harn gelöst, mit Tierkohle in der oben beschriebenen Art entfärbt und die Flüssigkeit auf 3.1% Zuckergehalt konzentriert. Dann wurden 2 g Braun'sches Hydrazin, in Essigsäure gelöst, zugefügt und 2 Tage stehen gelassen. Der ausgefallene rote Niederschlag erwies sich zum größten Teil in heißem Alkohol löslich. Beim Erkalten fiel ein rotes Pulver von unscharfem Schmelzpunkt 135 bis 142° aus. Die Stickstoffbestimmung ergab:

- I. 7.060 mg Substanz gaben nach Pregl $0.698 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (22° , 750 mm),
 II. 7.17 mg Substanz gaben nach Pregl $0.691 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (22° , 747 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{25}\text{N}_{36}\text{O}_8\text{N}_4$
N	11.50	10.92	10.77

Wenn also das so erhaltene Hydrazon einen viel niedrigeren Schmelzpunkt aufweist, so zeigt es doch annähernd richtige Stickstoffwerte.

Damit ist also der Schluß, daß die Harnpentose *l*-Lyxose sei, recht unsicher geworden. Da aber *d*-Xylose unter allen Umständen ausgeschlossen ist, könnte es sich nur noch um *d*-Xyloketose handeln.

Wir haben anfänglich aus zwei Gründen nicht recht an die Möglichkeit der Ketose glauben wollen. Zunächst erhielten wir, wie wir schon früher mitgeteilt haben, bei der Destillation des Harnes mit Salzsäure nach Tollens eine recht erhebliche Menge Furfurol (Gewicht als Phloroglucid entsprechend

der Hälfte des durch Reduktion ermittelten Zuckers. Dann aber behauptet v. Braun,¹ daß sein Hydrazin mit Ketosen nicht reagiere. Letztere Angabe ist jedoch, wie wir uns überzeugt haben, nicht ganz richtig.

5 g Lävulose (I. aus Inulin, Kahlbaum) wurden in Wasser gelöst und mit zirka 8 g Diphenylmethandimethyldihydrazin, in Essigsäure gelöst, versetzt; Gesamtvolum zirka 80 cm³. Am folgenden Tage war die Flüssigkeit rot und es hatte sich ein nicht unbeträchtlicher Niederschlag, größtenteils an der Wand festhaftend, ausgeschieden. Nach dreitägigem Stehen wurde die Flüssigkeit abgossen, der Niederschlag dreimal mit Alkohol ausgekocht, wobei sich verhältnismäßig wenig löste und die zurückgebliebene Hauptmenge klebrig wurde. Die alkoholische Lösung trübte sich sofort und schied beim Erkalten allmählich einen häßlichen Niederschlag ab, der nochmals in Pyridin aufgenommen und mit Alkohol gefällt wurde. Die so erhaltenen braunen amorphen Flocken veränderten sich nach dem Trocknen, im Kapillarrohr erhitzt, gegen 160°, waren aber bis 200° nicht völlig geschmolzen. Die Analyse ergab:

3.835 mg Substanz gaben nach Pregl 0.4798 cm³ N₂ (23°, 750 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden
N	14.24

Das vom Alkohol Ungelöste wurde teilweise in Pyridin gelöst und mit Alkohol gefällt. Sehr häßliche Ausscheidung, die mit Äther gewaschen, braunschwarz ist und sich schon gegen 100° zersetzt.

6.085 mg Substanz gaben 0.8066 cm³ N₂ (26°, 745 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden
N	14.84

Es wäre natürlich vermessen, aus diesem mit Lävulose angestellten Versuch weitgehende Schlüsse zu ziehen, immerhin scheint er uns jedoch zu zeigen, daß die Lävulose mit Diphenylmethandimethylhydrazin Produkte liefert, die in ihrem Stickstoffwert dem für ein Osazon C₄₂H₅₂O₈N₈ berechneten Wert (N = 14.07%) verhältnismäßig nahekommen. Dieser Befund ist schließlich nicht allzu verwunderlich. Neuberg²

¹ Berl. Ber., 43, 1501 (1910).

² Berl. Ber., 35, 959, 2626 (1902).

hat ja angegeben, daß Methylphenylhydrazin mit Ketosen in essigsaurer Lösung Osazone liefert, während es mit Aldosen gar nicht reagiert. Und wenn diese Angabe auch in Berücksichtigung der Arbeiten von Ofner¹ und Ost² etwas einzuschränken ist, so ist sie doch, was die Ketosen betrifft, richtig. Warum sollte also ein Hydrazin, das, worauf ja v. Braun schon hinweist, die Gruppierung des Methylphenylhydrazins zweimal enthält, nicht gleichfalls mit Ketosen osazonartige Produkte liefern können?

Die früher angegebenen analytischen Werte für das Produkt aus Pentoseharn und Diphenylmethandimethylhydrazin entfernen sich von der für ein Osazon $C_{40}H_{48}N_8O_6$ berechneten, in Anbetracht der Unreinheit des Materials, nicht allzuweit. Ein ähnliches Resultat gab eine Verbrennung:

5.07 mg Substanz gaben 12.30 mg CO_2 und 2.155 mg H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{40}H_{48}N_8O_6$
C	66.16	65.21
H	4.76	6.52
N im Mittel (siehe oben) ..	14.14	15.21

Aus all dem wollen wir nur den einen Schluß ziehen, daß wir die Identität der Harnpentose mit *d*-Xyloketose nicht für ganz ausgeschlossen halten können.³ Und da wir derzeit ein Mittel nicht sehen, das uns sicher zwischen *l*-Lyxose und *d*-Xyloketose entscheiden lassen könnte, haben wir vorläufig weitere Versuche aufgegeben.

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1153 (1904); 26, 1165 (1905); 27, 75 (1906).

² Zeitschr. für angew. Chemie, 18, 30 (1905).

³ Es wäre vielleicht erwähnenswert, daß der auf zirka 2% Zucker-gehalt konzentrierte Pentoseharn weder die Seliwanoffsche Resorcinreaktion, noch die kürzlich von Pinoff und Gude (Chem. Ztg., 1914, p. 625) beschriebene Reaktion auf Fruktose mit molybdänsaurem Ammon liefert.

Glukuron und Diphenylmethandimethyldihydrazin.

Im Besitze dieses als Zuckerreagens so wertvollen Hydrazins haben wir versucht, dasselbe auch auf Glukuron einwirken zu lassen. Ein leicht isolierbares Derivat des Glukurons, welches dazu noch die Möglichkeit der Rückbildung des Glukurons bot, hätte ja großes Interesse. Tatsächlich erhielten wir aus 0.5 g reinem Glukuron (Schmelzpunkt 170 bis 173°), das wir der Güte von Herrn Prof. G. Goldschmiedt verdanken, mit 0.5 g Diphenylmethandimethyldihydrazin in essigsaurer Lösung (Gesamtvolum zirka 10 cm³) nach wenigen Minuten einen reichlichen Niederschlag, der unter dem Mikroskop lange feine Nadeln darstellte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol war er rein weiß und schmolz nach vorhergehender Bräunung unter Zersetzung bei 163 bis 164°. ¹ Gewicht des gereinigten Niederschlages 0.6 g.

- I. 5.96 mg Substanz gaben nach Pregl 12.37 mg CO₂ und 2.87 mg H₂O.
- II. 6.285 mg Substanz gaben 12.99 mg CO₂ und 2.915 mg H₂O.
- III. 5.545 mg Substanz gaben 0.48 cm³ N₂ (743 mm, 21°).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₂₇ H ₃₂ O ₁₀ N ₄
	I	II	III	
C	56.60	56.37	—	56.64
H	5.40	5.19	—	5.59
N	—	—	9.88	9.79

Das Produkt ist also das Diphenylmethandimethyldihydrazon des Glukurons. Es wird sich jedoch nicht zur Isolierung von Glukuron verwenden lassen, da minder reines Glukuron, speziell in verdünnter Lösung, entweder gar keine oder nur unreine und sehr schwer zu reinigende Niederschläge liefert.

Mutarotation von *l*-Arabinosazon und *l*-Xylosazon.

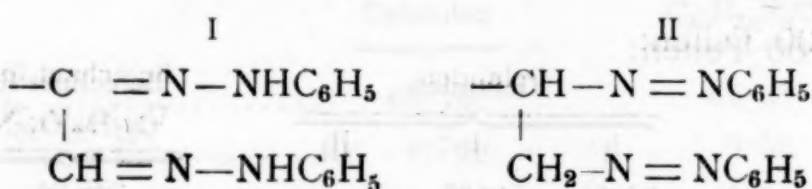
Klercker und wir haben schon darauf hingewiesen, daß der Drehungsunterschied von Arabinosazon und Xylosazon nicht zur Unterscheidung dieser Körper genügt. Wenn auch

¹ Der einige Wochen aufbewahrte Niederschlag schmolz schon etwa 4° tiefer. Überhaupt scheint die Verbindung sehr zersetzlich zu sein.

nunmehr durch unsere Mischschmelzpunktmethode diese Differenzierung sehr leicht zu machen ist, so schien es uns doch interessant, die Ursache der vielen verschiedenen Beobachtungen¹ betreffend die Drehungsgröße dieser beiden Osazone nachzuweisen. Sie ist, wie wir schon vermutungsweise ausgesprochen haben und durch andere Autoren auch schon beobachtet worden ist, auf Mutarotation zurückzuführen. Wir fanden folgende Zahlen:

	Drehung unmittelbar nach Auflösung ²	Drehung nach 6 Stunden
<i>l</i> -Arabinosazon, F. 160°	+ 1·10°	+ 0·80°
<i>l</i> -Xylosazon, F. 164 bis 165°	— 0·34°	— 0·62°

Diese Mutarotation scheint auch vom rein chemischen Standpunkt recht interessant. Wie jede Mutarotation, kann sie nur durch ein Gleichgewicht tautomerer Substanzen verursacht sein. Die beiden hier in Betracht kommenden Formen sind jedenfalls Hydrazone- (I) und Azoform (II)



¹ Literatur siehe unsere erste Abhandlung, Monatshefte für Chemie, 34, 885 (1913).

² Umgerechnet auf 0·2 g Substanz in 10 cm³ Pyridin-Alkohol.

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XXVIII. Abhandlung:

Über Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und Alice Joachimowitz.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1914.)

Einleitung.¹

Die im nachfolgenden beschriebenen Versuche hatten, den Zweck einer weiteren Prüfung der Regeln über die Veresterung unsymmetrischer, mehrbasischer Säuren.² Soweit nach dieser Richtung durch die folgenden Versuche überhaupt Ergebnisse erzielt wurden, stehen sie mit diesen Regeln im Einklang. Die Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure $C_6H_4(COOH).SCH_2COOH$ besitzt ein »aliphatisch« und ein »aromatisch« gebundenes Carboxyl. Letzteres unterliegt der sogenannten »sterischen Hinderung« stärker. Es war zu erwarten, daß bei der Veresterung mit Alkoholen und Mineralsäuren überwiegend das aliphatisch gebundene Carboxyl verestert werden würde, solange die Reaktion nicht bis zur Bildung des

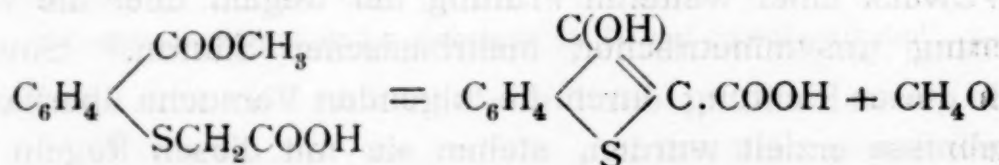
¹ Von Rud. Wegscheider.

² Wegscheider, Mon. f. Chem., 16, 141 (1895); 18, 629 (1897) usw.

Neutralesters vorgeschritten ist, dagegen bei der Verseifung des Neutralesters überwiegend jene Estersäure entstehen würde, welche am aromatischen Carboxyl verestert ist. Dieser Erwartung entsprechend, ist auch die Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, sowie die Verseifung des Neutralesters durch wässrige Salzsäure verlaufen.

Die übrigen untersuchten Reaktionen haben nicht zu einer nachweisbaren Bildung von Estersäuren geführt, bieten aber dafür sonst einiges Interesse.

Es hat sich gezeigt, daß die schon von Friedländer¹ beobachtete Kondensation des Dimethylesters der Phenylthioglykolcarbonsäure durch Alkalien zu Oxythionaphtenkarbonsäureester auch noch unter viel milderen Bedingungen eintritt als den von Friedländer untersuchten. Sie wird schon bei Zimmertemperatur bei Behandlung mit wässriger 0.04-*n*-Kalilauge nach kurzer Zeit nachweisbar, während eine erhebliche Verseifung daneben nicht eintritt. Auch bei längerem Stehen mit 2-*n*-Ammoniak überwiegt die Kondensation so sehr, daß eine beträchtliche Verseifung (ohne Kondensation) auf diesem Wege nicht erzielt werden konnte. Daher konnte die einfache Verseifung durch Alkalien nicht untersucht werden. Gegenüber der Leichtigkeit, mit der der Neutralester durch Alkalien kondensiert wird, ist es sehr auffällig, daß die Reaktion

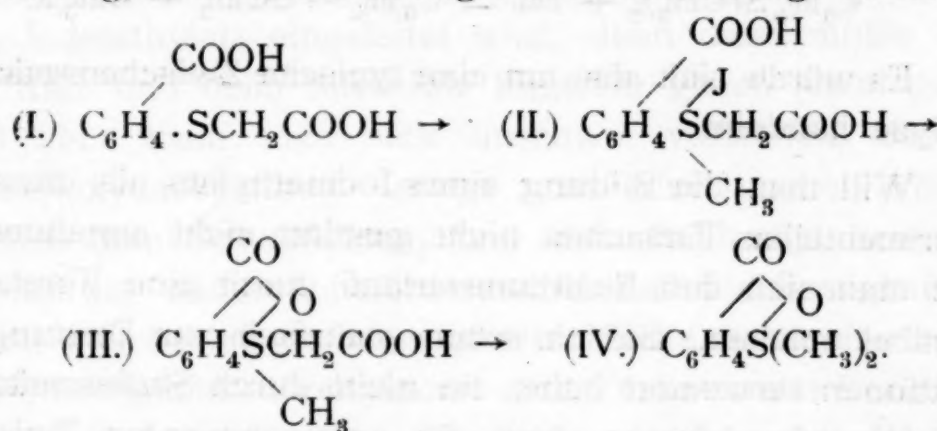


durch kalte, verdünnte Alkalien nicht bewirkt wird. Vielmehr tritt Verseifung ein. Es macht also einen großen Unterschied, ob das an der Reaktion nicht beteiligte Carboxyl verestert ist oder nicht.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz bei 155° nahm einen unvermuteten Verlauf. Es entstanden

¹ Lieb. Ann., 351 406 (1907); vgl. auch Kalle & Co., Chem. Zentr., 1908, I, 782.

Methylthiosalicylsäure und ihr Methylester. Das Ergebnis der Reaktion war also wesentlich Kohlendioxydabspaltung. Die freie Säure oder das saure Kalisalz ohne Jodmethyl erleiden unter gleichen Umständen keine Zersetzung. Wohl aber tritt die gleiche Kohlendioxydabspaltung auch ein bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das neutrale Silbersalz bei Zimmertemperatur oder beim Erhitzen der Säure mit Silberoxyd, Jodmethyl und Methylalkohol am Wasserbad. Die Kohlendioxydabspaltung erfolgt also unter dem Einflusse des Jodmethyls. Es liegt nahe, zur Erklärung dieser Erscheinung anzunehmen, daß die Anlagerung des Jodmethyls an den Schwefel dabei eine Rolle spielt. Dieser Gedanke leidet allerdings von vorneherein unter der Schwierigkeit, daß Sulfide mit aromatisch gebundenem Schwefel mit Jodmethyl keine Sulfinisalze zu bilden scheinen.¹ Setzt man sich über diese Schwierigkeit hinweg, so könnte man folgende Reaktionsfolge annehmen:



Oder man könnte annehmen, daß das Sulfinjodid zuerst Kohlendioxyd und dann Jodwasserstoff abspaltet, so daß III. zu ersetzen wäre durch $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{J}$.

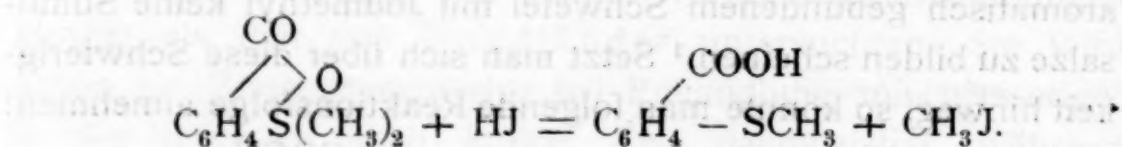
Die Annahme, daß II. oder III. sehr leicht Kohlendioxyd abspaltet, widerspricht gegenwärtig keiner bekannten Tatsache, da eben solche Verbindungen nicht bekannt sind. Sie ist auch nicht besonders unwahrscheinlich. Denn nach Crum Brown und Letts² zersetzt sich z. B. Dimethylthetin schon bei 100°, und zwar unter Bildung von Trimethylsulfin-

¹ Vgl. Strömholm, Ber. Deutsch. chem. Ges., 33, 827 (1900); siehe aber Zincke und Ebel, ebendort 47, 1102 (1914). Literatur über Bildung aromatischer Sulfinverbindungen auf anderen Wegen bei Kehrmann und Sava, ebendort 45, 2895 (1912).

² Jahresb. f. Chem., 1878, 682.

carbonat.¹ Die Steigerung der Negativität des Komplexes, die durch den Ersatz eines Methyls des Thetins durch den carboxylierten Phenylrest bewirkt wird, kann die Kohlendioxydabspaltung aus der Gruppe CH_2COOH sehr erleichtern.

Der Stoff IV. könnte sich dann in $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)\text{SCH}_3$ umlagern, ähnlich wie Umlagerungen zwischen Betainen und den isomeren stickstoffhaltigen Carbonsäureestern bekannt sind.² In der Hauptsache aber muß der Stoff IV. wohl in anderer Weise umgewandelt werden, da als Hauptprodukt eben nicht der Ester der Methylthiosalizylsäure, sondern die freie Säure auftritt. Um dies zu erklären, kann man sich erinnern, daß Jodwasserstoff abgespalten wurde, welcher nunmehr folgende Reaktion geben kann:



Es würde sich also um eine typische Zwischenreaktionskatalyse handeln.

Will man die Bildung eines Jodmethylats als durch die experimentellen Tatsachen nicht gestützt nicht annehmen, so kann man sich den Reaktionsverlauf durch eine Vorstellung plausibel machen, die ich schon mehrfach zur Deutung von Reaktionen verwendet habe, die nicht durch Stufenreaktionen erklärt werden können, weil die anzunehmenden Zwischenprodukte nicht jene Eigenschaften haben, die zur Erklärung der Reaktion erforderlich wären.³ Im Sinne dieser Vorstellung hätte man im vorliegenden Fall auf Grund der notorischen Fähigkeit des zweiwertigen Schwefels, Jodmethyl anzulagern, anzunehmen, daß die zwischen dem Schwefelatom und dem Jodmethyl tätigen Kräfte eine Annäherung des Jodmethyls an das Schwefelatom bewirken. Diese Annäherung kann nicht so weit gehen, daß eine stabile Verbindung gebildet wird; das ist durch das Verhalten der aromatischen Sulfide

¹ Letts, Jahresb. f. Chem., 1878, 684.

² Kirpal, Mon. f. Chem., 23, 241 (1902); Willstätter, Ber. Deutsch. chem. Ges., 35, 584 (1902).

³ Wegscheider, Mon. f. Chem., 21, 372 (1900); 28, 88, 99 (1907).

gegen Jodmethyl bewiesen. Sie genügt aber, um das Gefüge der Phenylthioglykolcarbonsäuremolekel so weit zu lockern, daß Kohlendioxydabspaltung eintritt. Die entstandene Methylthiosalicylsäure ist dann gegen Jodmethyl unempfindlich, weil sie keine leicht abspaltbare Gruppe mehr enthält.

Für die Annahme, daß eine vorübergehende Auflockerung der Molekel die Ursache der Kohlendioxydabspaltung ist, kann man die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen anführen, daß das saure Kalisalz gegen Jodmethyl bei 100° in jeder Beziehung beständig ist (weder Umwandlung in Ester noch Kohlendioxydabspaltung erleidet), daß dagegen das Silbersalz, welches von Jodmethyl bei Zimmertemperatur unter Esterbildung angegriffen wird, daneben auch schon, wenn auch in geringem Maß, Kohlendioxydabspaltung erleidet. Dies spricht dagegen, daß die Kohlendioxydabspaltung durch eine vorübergehende Bildung eines Jodmethylats eingeleitet wird, denn diese müßte wohl beim Kali- und beim Silbersalz ungefähr gleich leicht gehen. Wohl aber kann man sich unschwer vorstellen, daß die Kohlendioxydabspaltung infolge der durch die Affinität zwischen dem Schwefelatom und dem Jodmethyl bewirkten Auflockerung dadurch befördert wird, daß die Festigkeit der Molekel gleichzeitig an einer zweiten Stelle durch eine zweite Reaktionsmöglichkeit vermindert wird. Diese zweite Reaktionsmöglichkeit liegt bei den Silbersalzen schon bei Zimmertemperatur vor, bei den mit Jodmethyl viel schwerer reagierenden Kalisalzen dagegen nicht.

Versuche.¹

Darstellung der Phenylthioglykolcarbonsäure.

Nach Friedländer's Angaben² wurde die Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure aus diazotierter *o*-Aminobenzoessäure und Thioglykolsäure mit nachheriger Stickstoffabspaltung dargestellt. Diese Herstellungsweise läßt an Einfachheit nichts

¹ Von Alice Joachimowitz. Vgl. Chem. Zentr., 1908, II, 17.

² Lieb. Ann., 351, 402 (1907).

zu wünschen übrig; sie wurde daher der Darstellung aus Thiosalizylsäure und Chloressigsäure¹ vorgezogen. Letztere Darstellungsweise ist auch wegen der leichten Oxydierbarkeit der Thiosalicylsäure² unangenehmer. Die Reduktion der etwa entstandenen Dithiosalicylsäure läßt sich nach Hinsberg³ ausführen.

Immerhin traten bei der Darstellung einige Schwierigkeiten auf. Zur Ergänzung der Angaben Friedländer's sei daher folgendes bemerkt:

Die Diazotierung der Anthranilsäure wurde in der Weise ausgeführt, daß das gut verriebene Gemisch von 4.9 g käuflicher Anthranilsäure und 7.3 cm³ konzentrierter Salzsäure bei -3° mit einer konzentrierten Lösung von Natriumnitrit bis zur bleibenden Salpetrigsäurereaktion langsam (innerhalb 1½ bis 2 Stunden) versetzt wurde. Die Diazolösung wurde dann unter Rühren in die eisgekühlte Lösung von 3.3 g Thioglykolsäure in 15 cm³ Wasser eingetragen. Die Phenylthioglykolsäure-o-karbonsäure fiel fast augenblicklich aus. Sie wurde nach 2 Minuten möglichst rasch abfiltriert, dreimal mit je 10 cm³ Eiswasser gewaschen und sofort auf einer Tonplatte getrocknet; so wurden bis 8.45 g rohe Diazosäure erhalten (theoretisch 8.58 g). Rasches Arbeiten ist zu empfehlen, weil die feuchte Diazosäure (abweichend von der trockenen) sehr zersetzlich ist. Die Zersetzung erfolgt unter Rot- bis Rotbraunfärbung, lebhaftem Schäumen und Entwicklung unangenehm riechender Dämpfe. Sie scheint insbesondere bei Berührung mit Nickelgeräten leicht einzutreten. Das zersetzte Produkt gibt eine sehr schlechte Ausbeute an Phenylthioglykolcarbonsäure. Man erhält dann Fraktionen, die entweder ölig bleiben oder von 80° aufwärts schmelzen. Aus ihnen konnte neben Phenylthioglykolcarbonsäure Salizylsäure und Benzoesäure (Nachweis durch den Mischschmelzpunkt, bei Salizylsäure auch durch die Eisenreaktion) abgeschieden werden. Eine vollständige Entwirrung des Gemisches gelang nicht.

Behufs Zersetzung der Diazosäure wurde zuerst Wasser von 80 oder 100° verwendet. Es gelang aber so nicht, eine gute Ausbeute zu erzielen, offenbar, weil die Diazosäure nicht genügend rein war; nach Friedländer läßt sich reine Diazosäure auch durch Wasser glatt zersetzen. Unter den Nebenprodukten fand sich wieder Salicylsäure. Eine rohe Trennung der Phenylthioglykolcarbonsäure von den Nebenprodukten läßt sich durch kalten Äther bewirken.

Daher wurde die Diazoverbindung mit wenig Essigäther zersetzt. Es wurde ganz kurz auf dem Wasserbade angewärmt, bis eine deutliche Gas-

¹ Ann., 351, 397; vgl. auch Kalle & Co., Chem. Zentr., 1908, II, 209.

² Vgl. Chem. Zentr., 1908, II, 1752, D. R. P. 203388.

³ Ber. Deutsch. chem. Ges., 43, 652 (1910).

entwicklung beginnt, dann rasch gekühlt. Hört die Gasentwicklung auf, so wurde sie durch Anwärmen wieder in Gang gebracht. Eine langsame Zersetzung ist zur Erreichung einer guten Ausbeute erforderlich. So wurden aus 8.45 g Diazosäure 4.99 g Phenylthioglykolcarbonsäure (rund 67% der theoretischen Ausbeute) erhalten. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Essigäther wurde der Schmelzpunkt auf 212 bis 214° gebracht. Friedländer gibt 216 bis 217° an, Kalle u. Co.¹ 213°.

Verhalten, Salze und Methylester der Phenylthioglykolcarbonsäure.

1 cm³ eines Gemisches von 3 Raumteilen Methylalkohol und 4 Raumteilen Wasser löst bei Zimmertemperatur 0.006 g Phenylthioglykolcarbonsäure.

Verhalten der Säure beim Erhitzen.

Die im folgenden beschriebene Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz führte zu der Vermutung, daß die Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff schon bei ziemlich niedriger Temperatur Kohlendioxyd abspalten könnte. Zur Prüfung dieser Vermutung wurde folgender Versuch ausgeführt:

1 g Säure wurde mit 4 cm³ Benzol in einem mit Chlorwasserstoffgas gefüllten Einschmelzrohr 24 Stunden auf 130 bis 155° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde am Wasserbad verdunstet. Ein kleiner Teil, der fest an der Röhrenwand haftete, wurde mit Methylalkohol gelöst und zur Trockene verdampft. Beide Rückstände ließen beim Auskochen mit Benzol unveränderte Säure ungelöst (zusammen 0.82 g). Das Benzol nahm geringe Mengen eines weichen, dunklen Stoffes auf, bei dem mit Methylalkohol behandelten Anteil außerdem 0.04 g einer in Benzol schwer löslichen Substanz vom Schmelzpunkt 108 bis 120°; diese ist jedenfalls Phenylthioglykolsäuremethylester-2-carbonsäure, d. i. die bei der Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff entstehende Estersäure, da sie mit ihr keine Schmelzpunkterniedrigung gab und die Möglichkeit ihrer Bildung

¹ Chem. Zentr., 1906, II, 1888; 1908. I, 781.

durch das Auflösen in der Röhre mit Methylalkohol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff gegeben war.

Eine irgend erhebliche Kohlendioxydabspaltung aus der Säure ist somit nicht eingetreten.

Saures Kalisalz.

Bringt man die Phenylthioglykolcarbonsäure mit der zur Bildung des sauren Salzes nötigen Menge 0·8-normaler Kalilauge zusammen, so bleiben mindestens 40% der Säure ungelöst. Daraus ergibt sich, daß kaum eine Aussicht besteht, das saure Kalisalz aus wässriger Lösung zu erhalten. Daher wurde die Darstellung in Methylalkohol vorgenommen.

Die kalte methylalkoholische Lösung von 5·917 g Säure wurde mit 12·26 cm³ 2·287-normaler methylalkoholischer Kalilauge versetzt. Es fiel eine schwach gelblich gefärbte, pulverige Krystallisation, die mit Methylalkohol gewaschen wurde und sich als das saure Kalisalz erwies. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° nur etwa 0·8%; auch bei 127° tritt kein nennenswerter Gewichtsverlust auf. Es ist also krystallwasserfrei, aber etwas hygroskopisch. Durch Wasser wird es zersetzt.

I. 0·3007 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·1042 g K₂SO₄.

II. 0·1984 g von einer anderen Darstellung gaben 0·0681 g K₂SO₄.

K gef. I. 15·55%, II. 15·40%; ber. für C₉H₇O₄SK 15·63%.

Man kann das Salz auch durch Suspendieren der Säure in kleineren Methylalkoholmengen (z. B. 10 cm³ CH₄O für 1 g Säure) und Versetzen mit der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge (angewendet wurde 0·76-normale) erhalten.

0·50595 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·17425 g K₂SO₄.

K gef. 15·45%, ber. 15·63%.

Bei 24stündigem Erhitzen von 1 g Salz mit 4 cm³ Benzol auf 130 bis 155° im Einschmelzrohr erleidet es keine erhebliche Zersetzung. Benzol nahm aus dem Rohrinhalt nur eine ganz geringe Menge eines weichen Stoffes auf. Das

Ungelöste ging mit Wasser nicht in Lösung (entsprechend dem Zerfalle des sauren Kalisalzes durch Wasser) und gab nach Zusatz von Salzsäure 0.78 g freie Säure.

Silbersalz:

Das neutrale Silbersalz wurde durch Auflösen der Säure in der zur Bildung des neutralen Salzes erforderlichen Menge 0.8-n-Kalilauge und Zusatz von konzentrierter Silbernitratlösung als feines Pulver erhalten. Bei Zusatz eines genügenden Überschusses ist die Ausbeute so gut wie theoretisch.

I. 0.5307 g von der Hauptfällung gaben 0.2736 g Ag (zuletzt im Wasserstoffstrom geglüht).

II. 0.2324 g (aus dem Filtrat durch Zusatz von mehr Silbernitrat erhalten) gaben 0.1185 g Ag.

Ag gef. I. 51.56%, II. 50.99%; ber. für $C_9H_6O_4SAg_2$ 50.66%.

Auch Analysen anderer Darstellungen gaben meistens etwas zu viel Silber (gef. 52.35%, 51.66%).

Ein Versuch, saures Silbersalz darzustellen, schlug fehl. Zu diesem Zwecke wurden 2 g saures Kalisalz mit einem Gemisch von 35 cm³ Wasser und 30 cm³ Methylalkohol durch Erhitzen in Lösung gebracht und 1.44 g Silbernitrat in konzentrierter wässriger Lösung hinzugefügt. Der erhaltene Niederschlag zeigte zwar einen Silbergehalt (36.7%), der sich dem des sauren Salzes (33.8%) nähert; aber schon durch viertelstündiges Waschen mit Methylalkohol, der freie Säure aufnahm, ging der Silbergehalt auf den des neutralen Salzes hinauf.

0.3248 g gaben 0.1632 g Ag, entsprechend 50.24%.

Die ursprüngliche Fällung war daher wohl ein Gemisch von neutralem Salz und freier Säure.

Dimethylester.

Er ist schon von Friedländer durch Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff dargestellt worden. Den Schmelzpunkt gibt er zu 52° an. Ich habe durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol keinen höheren Schmelzpunkt als 50 bis 51° erreicht. Zur Erzielung einer guten

Ausbeute geeignete Bedingungen sind im folgenden angegeben. Er entsteht auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das neutrale Silbersalz.

Der Ester bildet leicht größere Krystalle, über die Herr Hofrat V. v. Lang folgendes mitteilt:

• Krystallsystem triklinisch.

$$a : b = 1 : 4.693.$$

$$bc = 93^{\circ} 46', ca = 94^{\circ} 14', ab = 103^{\circ} 38'.$$

Beobachtete Flächen: 100, 010, 001, 110.

	Beob.	Ber.
010.001 =	85°	—
001.100 =	75°	—
{ 100.110 =	11° 25'	—
{ 110.010 =	75°	73° 13'
{ 100.010 =	84° 38'	—
110.001 =	76°	74° 37'

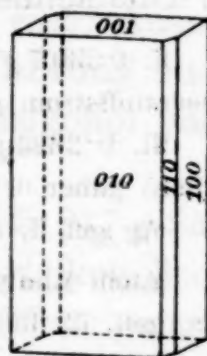


Fig. 1.

Die Krystalle eignen sich durch ihre Flächenbeschaffenheit sehr schlecht zu Messungen, außerdem laufen die nach Fläche (010) plattenförmigen Krystalle (Fig. 1) nach oben spitz zu, indem die Kante $\bar{1}00.010$ immer ganz unregelmäßig zugespitzt erscheint. Auf Fläche (010) sind die optischen Hauptschnitte schief zu den Kanten des Prisma und eine optische Achse ist außerhalb des Gesichtsfeldes angedeutet. Dies spricht auch für das angegebene Krystallsystem.

Verhalten des Dimethylesters gegen Kali.

Friedländer hat bereits angegeben, daß der Dimethylester durch alkoholische oder etwas konzentrierte wässrige Kalilauge bei kurzem Erwärmen am Wasserbad in Oxythionaphtencarbonsäuremethylester übergeht. Meine Beobachtungen zeigen, daß diese Umwandlung auch noch unter viel milderen Bedingungen eintritt.

Für Vergleichszwecke habe ich zunächst den Oxythionaphtencarbonsäureester durch Kochen mit methylalkoholischem Kali hergestellt. Die reinste, durch Umkrystallisieren

aus Benzol erhaltene Substanz zeigte den Schmelzpunkt 107 bis 108°; Friedländer gibt 104° an.

0.2173 g gaben 0.4618 g CO₂ und 0.0646 g H₂O.

Gef. C 57.94%, H 3.33%; ber. für C₁₀H₈O₃S C 57.65%, H 3.87%.

Da die Substanz noch nicht krystallographisch untersucht ist, haben wir Proben davon Herrn Hofrat V. v. Lang übergeben, der die Güte hatte, folgendes mitzuteilen:

»Krystallsystem triklinisch.

$a : c = 1 : 0.5306$.

$bc = 90^\circ 52'$, $ca = 91^\circ 30'$, $ab = 99^\circ 46'$.

Beobachtete Flächen: 100, 010, 001, 101, $\bar{1}01$.

	Beob.	Ber.
010.001 =	80° 12'	—
100.010 =	88° 20'	—
100.001 =	88° 52'	—
100.101 =	61° 30'	—
101.001 =	—	27° 22'
$\bar{1}01.001 =$	28° 20'	—
$\bar{1}01.\bar{1}00 =$	63° 12'	63° 17'
101. $\bar{1}01 =$	—	55° 42'
101.010 =	80° 23'	80° 37'
$\bar{1}01.010 =$	—	81° 59'

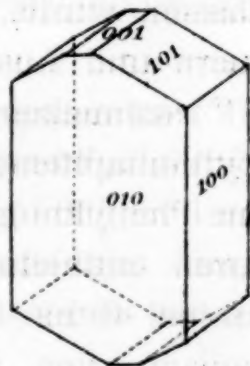


Fig. 2.

Die schlecht ausgebildeten Krystalle (Fig. 2) gestatteten keine genauen Messungen. Auf der vorherrschenden Fläche (010) sieht man im Konoskop Andeutungen einer optischen Achse am Rande des Gesichtsfeldes. Da die Hauptschnitte auch schief zur Längsrichtung (Achse c) liegen, so dürfte das angegebene Achsensystem wohl richtig sein.

Daß die Umwandlung auch noch unter sehr viel milderen Bedingungen eintritt, zeigt folgender Versuch:

1.20 g Neutralester der Phenylthioglykolcarbonsäure wurden mit 6 cm³ wässriger 0.043- n -Kalilauge eine Viertelstunde verrieben und dann filtriert. Ungelöst blieben 1.15 g vom Schmelzpunkt 45 bis 49° (im wesentlichen unveränderter Neutralester). Die Lösung gab beim Ansäuern 0.03 g vom

Schmelzpunkt 95 bis 100°. Der Mischschmelzpunkt mit Oxythionaphtencarbonsäureester lag bei 97 bis 105°, wodurch die Bildung dieses Stoffes bewiesen ist.

Verhalten des Dimethylesters gegen Ammoniak.

Für die Trennung der Neutralester von sauren Substanzen ist sonst die Behandlung mit verdünnten Alkalien ein wertvolles Mittel. Bei der Phenylthioglykolcarbonsäure wird die Anwendbarkeit der Kalilauge zu diesem Zweck durch ihre Einwirkung auf den Neutralester beeinträchtigt. Es war daher von Interesse, zu sehen, ob das viel schwächer basische Ammoniak den Neutralester unverändert läßt.

Als der Ester 40 Stunden mit 2-*n*-Ammoniak stehen gelassen wurde, ging ein kleiner Teil in Lösung. Durch Ansäuern und Ausäthern wurden sehr unscharf (z. B. bei 95 bis 170°) schmelzende Anteile erhalten, welche wahrscheinlich Oxythionaphtencarbonsäureester, durch Verseifung entstandene Phenylthioglykolcarbonsäure und vielleicht auch Ester-säuren enthielten. Das Ungelöste schmolz sehr unscharf, z. B. bei 40 bis 120°. Durch kaltes Benzol wurde daraus ein Gemisch von ziemlich viel unverändertem Neutralester und etwas Oxythionaphtencarbonsäureester ausgezogen; die Trennung erfolgte durch Methylalkohol. Das in Benzol Ungelöste (bei einem Versuch die Hälfte des angewendeten Esters, bei einem anderen weniger) schmolz sehr unscharf bei 136 bis 157° (in der Hauptsache bei 142 bis 150°) unter Gasentwicklung. In kaltem Wasser ist es schwer löslich; die Lösung wird durch Salzsäure gefällt. Beim Kochen mit Benzol ist Entwicklung von Ammoniak bemerkbar; ein Teil geht dabei in Lösung. Die Lösung scheidet zuerst eine Fraktion ab, die ungefähr bei 120 bis 130° schmilzt, dann aber Oxythionaphtencarbonsäureester. Beim Auflösen in Chloroform und Eindampfen am Wasserbad ging die Substanz glatt in den letztgenannten Ester über, ebenso durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure (Nachweis durch den Mischschmelzpunkt). Somit lag ein in Wasser und daher noch mehr in Ammoniaklösung schwer lösliches

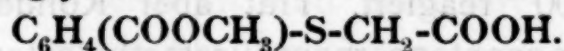
Ammonsalz des Oxythionaphtencarbonsäuremethylesters vor. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß dieser Ester beim Stehenlassen mit Ammoniak eine bei 105 bis 148° schmelzende Substanz gab, die beim Kochen mit Benzol ebenfalls Ammoniak entwickelte und wieder in diesen Ester überging.

Über Schwefelsäure zeigte die aus dem Phenylthioglykolcarbonsäureester und Ammoniak erhaltene Substanz eine ziemlich befriedigende Gewichtskonstanz. Der Stickstoffgehalt entsprach aber nur der Formel $2C_{10}H_8O_3S + NH_3$. Es soll daraus nicht der Schluß gezogen werden, daß das wirklich die Zusammensetzung des Salzes sei. Es wäre auch denkbar, daß die Substanz einen Teil ihres Ammoniaks verlor und dann mit einer dichten Schicht des Esters überzogen war, die weiteren Ammoniakaustritt verhinderte oder sehr verlangsamte.

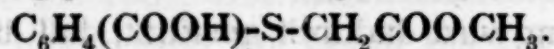
0.2059 g gaben bei 20° und 740.8 mm 6.5 cm^3 N_2 (über KOH 1:1). N gef. 3.59%; ber. für $C_{10}H_8O_3S \cdot NH_3$ 6.22%, für $2 C_{10}H_8O_3S \cdot NH_3$ 3.23%.

Jedenfalls ist nachgewiesen, daß auch wässriges Ammoniak bei Zimmertemperatur auf den Dimethylester kondensierend wirkt.

Phenylthioglykolsäure-o-carbonsäuremethylester



Diese Estersäure (Schmelzpunkt 151°) wurde von Friedländer aus Thiosalizylsäuremethylester und Chloressigsäure dargestellt, wodurch zugleich ihre Konstitution gegeben ist. Für Vergleichszwecke habe ich sie ebenfalls nach Friedländer's Vorschrift dargestellt; erwärmt wurde 5 Minuten. Zum Umkrystallisieren eignet sich außer Wasser auch Benzol. Sie bildet sich auch bei der Verseifung des Neutralesters der Phenylthioglykolcarbonsäure mit wässrigem Chlorwasserstoff. Vielleicht ist die gleiche Reaktion in alkoholischer Lösung die Ursache dafür, daß sie auch bei energischer Veresterung der Säure mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff erhalten wird.

Phenylthioglykolsäuremethylester-*o*-carbonsäure

Diese bisher nicht bekannte Estersäure entsteht bei der Veresterung der Phenylthioglykolcarbonsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff. Sie bildet ein weißes kristallinisches Pulver. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen der anderen Estersäure; jedoch scheint die neue Estersäure leichter löslich zu sein. Sie schmilzt bei 126 bis 127½°. Die Konstitution folgt aus der Isomerie mit der bei 151° schmelzenden Estersäure.

0·2545 g gaben 0·4972 g CO₂, 0·09575 g H₂O.

Gef. C 53·28%, H 4·20%; ber. für C₁₀H₁₀O₄S C 53·07%, H 4·46%.

Verhalten der Estersäuren gegen Kalilauge.

Die große Leichtigkeit, mit der der Neutralester durch Kali kondensiert wird, ließ es wahrscheinlich erscheinen, daß die bei 151° schmelzende Estersäure sich ähnlich verhalten würde. Es war dann die Entstehung von Oxythionaphtencarbonsäure oder von Oxythionaphten (durch Kohlendioxydabspaltung) zu erwarten. Von der bei 127° schmelzenden Estersäure war keine ebenso leichte Kondensation zu erwarten, da die freie Säure nach Friedländer erst wenig über 100° reagiert. Trat aber Kondensation ein, so konnte Oxythionaphtencarbonsäuremethylester entstehen. Die Erwartung, auf diesem Wege einen weiteren Beweis für die Konstitution der Estersäuren erbringen zu können, hat sich aber nicht erfüllt, da keine von beiden durch Alkali bei Zimmertemperatur eine erhebliche Kondensation erfährt. Je 0·1 g Estersäure wurde in je 15·58 cm³ 0·0426-*n*-Kalilauge (für 1 Mol Estersäure 1½ Mole Kali) kalt gelöst und eine Stunde stehen gelassen, dann angesäuert. Bei dem Versuch mit der höher schmelzenden Estersäure fielen 0·08 g unverändert aus. Durch Ausäthern des Filtrats wurde unreine freie Säure (Schmelzpunkt 170 bis 200°) gewonnen. Von der niedrig schmelzenden Estersäure dagegen wurde ein größerer Teil verseift. Durch Ansäuern fiel nichts aus; die durch

Ausäthern gewonnene Substanz schmolz größtenteils bei 165 bis 207°. Durch Umkrystallisieren aus Essigäther und aus Benzol konnte nur wenig unveränderte Estersäure (Identitätsbeweis durch den Mischschmelzpunkt) gewonnen werden. Die entstandene freie Säure wurde auf den Schmelzpunkt 193 bis 208° gebracht. Die bei 127° schmelzende Estersäure ist also leichter verseifbar. Hierin liegt eine Stütze für die ihr zugeschriebene Formel, da zu erwarten ist, daß die Verseifung am aliphatischen Carboxyl rascher geht als am aromatischen.

Ähnlich verlief auch ein Versuch, bei dem für 1 Mol Estersäure 1.15 Mole Kali in Form der 0.0426-n-Lösung verwendet wurde und die Lösungen 2 Stunden standen; nur war die Verseifung geringer.

Veresterung der Phenylthioglykolcarbonsäure mit CH_3OH bei Gegenwart von Mineralsäuren.

Bei dieser Reaktion gibt die Phenylthioglykolcarbonsäure sehr leicht den Dimethylester, der ja von Friedländer schon in dieser Weise dargestellt wurde.

In fast theoretischer Ausbeute erhält man den Neutral-ester, wenn man 5 g Säure mit 80 cm^3 methylalkoholischen Chlorwasserstoffs (97.2 g HCl im Liter) 3 Stunden kocht, dann mit Wasser verdünnt und ausäthert. Der Ätherrückstand gibt an verdünntes Ammoniak nur sehr wenig ab. Das in Ammoniak ungelöste Rohprodukt zeigt den Schmelzpunkt 41 bis 46°.

Der Neutralester entstand auch ganz überwiegend, wenn man die Säure in Methylalkohol (etwa 14 cm^3 für 1 g Säure) löste, unter Wasserkühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung einleitete und 1 bis 2 Tage stehen ließ. Bei derartigen Versuchen konnte auch etwas von der höher schmelzenden Estersäure gewonnen werden. Beispielsweise gab ein Versuch mit 3.62 g Säure und 50 cm^3 Methylalkohol nach zweitägigem Stehen aus dem ammoniaklöslichen Teil des Rohproduktes durch Umkrystallisieren aus Benzol neben unscharf (teils höher, teils niedriger) schmelzenden Anteilen 17 mg vom

Schmelzpunkt 143 bis 150°, die sich durch den Mischschmelzpunkt als die höher schmelzende Estersäure erwiesen. Inwieweit diese Estersäure der unmittelbaren Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure oder der Verseifung des gebildeten Neutralesters durch Chlorwasserstoff ihre Entstehung verdankt, kann aus den Versuchen nicht erschlossen werden. Ähnlich verläuft auch noch die Einwirkung von 15prozentigem methylalkoholischen Chlorwasserstoff auf die Säure bei Zimmertemperatur.

Jedenfalls ist aber bei der direkten Bildung von Estersäuren aus der Säure durch methylalkoholischen Chlorwasserstoff nicht die höher schmelzende, sondern die niedrig schmelzende (am aliphatischen Carboxyl veresterte) Estersäure das Hauptprodukt. Dies zeigten die Versuche, bei denen die Einwirkung nicht so weit getrieben wurde, daß überwiegend Neutralester entstand.

Für die Darstellung der niedrig schmelzenden Estersäure eignet sich folgende Vorschrift:

15 g Phenylthioglykolcarbonsäure wurden in 90 cm³ Methylalkohol gelöst, 8 cm³ chlorwasserstoffgesättigter Methylalkohol (1 cm³ = 0.444 g HCl) hinzugefügt und 13 Stunden stehen gelassen. Es war eine Krystallisation (1.97 g, Schmelzpunkt 121 bis 125°) entstanden, die abfiltriert wurde und sich als die niedrig schmelzende Estersäure erwies. Das Filtrat wurde stark mit Wasser verdünnt und erschöpfend ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde mit verdünntem Ammoniak behandelt; es blieben 1.12 g Neutralester (Schmelzpunkt 40 bis 45°) ungelöst. Durch Ansäuern der ammoniakalischen Lösung fielen 11.64 g vom Schmelzpunkt 80 bis 114° aus; Ausäthern des Filtrates gab noch eine geringe Menge vom Schmelzpunkt 160 bis 192°. Die Fällung bestand größtenteils aus der Phenylthioglykolsäuremethylester-o-carbonsäure; durch Umkrystallisieren aus viel Benzol wurde sie von etwas freier Säure und niedrig schmelzenden Substanzen befreit. Letztere enthielten wahrscheinlich etwas Oxythionaphtencarbonsäuremethylester, der durch Einwirkung des Ammoniaks auf den Neutralester entstanden war. Die rückgewonnene freie Säure wog 0.48 g. Die höher schmelzende Estersäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Auch die Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure lieferte Neutralester und niedrig schmelzende Estersäure. Es wurden 5 g Säure mit einem Gemisch von 40 cm³ Methylalkohol und 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure 14 Stunden stehen gelassen. Da viel Säure ungelöst blieb, war die Veresterung sehr unvollständig. Die durch Verdünnen mit Wasser und Ausäthern gewonnene organische Substanz gab als in verdünntem Ammoniak unlöslich 1 g Neutralester. Aus den sauren Anteilen konnten durch Umkrystallisieren aus Benzol neben viel freier Säure einige Zehntelgramme der bei 127° schmelzenden Estersäure gewonnen werden.

Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz der Phenylthioglykolcarbonsäure.

Bei zweitägigem Erhitzen des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl auf 100° im Einschmelzrohr trat keine Einwirkung ein. Nach dem Verdunsten des Jodmethyls gab der Rückstand beim Behandeln mit Wasser ungelöst bleibende freie Säure und eine Lösung, aus der durch Ansäuern und Ausäthern ebenfalls nur freie Säure gewonnen werden konnte. Es ist also lediglich das unverändert gebliebene Salz bei der Behandlung mit Wasser in freie Säure und die Lösung des neutralen Salzes zerlegt worden.

Läßt man die Temperatur bis 200° steigen, so tritt tiefgreifende Zersetzung unter Bildung pechartiger Produkte ein.

Dagegen erhält man bei 150° eine glatte Reaktion, die allerdings in unerwünschtem Sinne verläuft.

5 g saures Kalisalz wurde mit 30 g Jodmethyl 24 Stunden im Einschmelzrohr auf 150–160° erhitzt. Beim Öffnen zeigten die Rohre ziemlich starken Druck. Dann wurde das Jodmethyl verdunstet, der Rohrinhalt mit Methylalkohol herausgespült, der Methylalkohol verdampft und der Rückstand mit verdünntem Ammoniak behandelt. Die ungelösten, neutralen Substanzen waren ölig; sie wurden durch Ausäthern abgetrennt. Die ammoniakalische Lösung gab beim Ansäuern einen Niederschlag; der Rest der organischen

Substanz wurde durch Ausäthern (unter Zusatz von etwas schwefliger Säure) gewonnen. Die so erhaltene Säure wurde aus Benzol umkristallisiert. Sie bestand zum größten Teil aus einer Substanz, die im reinsten Zustand bei 168 bis 169° schmolz und sich als die zuerst von Friedländer¹ dargestellte Methylphenylsulfid-*o*-carbonsäure (Methylthiosalicylsäure) $C_6H_4(SCH_3)COOH$ erwies.

I. 4.060 mg (über H_2SO_4 getrocknet) gaben 8.54 mg CO_2 , 1.92 mg H_2O .

II. 4.30 mg (H_2SO_4 -trocken) gaben 9.11 mg CO_2 , 1.74 mg H_2O .

III. 3.656 mg (bei 110° im Vacuum getrocknet) gaben 7.72 mg CO_2 , 1.60 mg H_2O .

IV. 0.2243 g (bei 100° getrocknet) gaben 0.3067 g $BaSO_4$.

Gef. C I. 57.37%, II. 57.78%, III. 57.59%; H I. 5.29%, II. 4.53%, III. 4.90%; S 18.78%.

Ber. für $C_8H_8O_2S$ C 57.11%, H 4.79%, S 19.07%.

Die Analysen I bis III wurden von Herrn Dr. Lieb in Graz ausgeführt. Eine von ihm ausgeführte S-Bestimmung gab ein zu niedriges Ergebnis (16.7%); ähnliche Erfahrungen sind bei der mikroanalytischen Schwefelbestimmung auch sonst schon gemacht worden.

Den Schmelzpunkt habe ich übereinstimmend mit der Angabe des D. R. P. 193800² gefunden. Da Friedländer angibt, die Säure sei in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, sei erwähnt, daß sie in Benzol ziemlich schwer löslich ist.

Estersäuren der Phenylthioglykolcarbonsäure wurden in den sauren Reaktionsprodukten nicht aufgefunden und sind jedenfalls nicht in beträchtlicher Menge vorhanden gewesen.

Die ätherische Lösung, welche die neutralen Stoffe enthielt, gab einen bei 49 bis 63° schmelzenden Rückstand, der in der Hauptsache aus dem Methylester der Methylthiosalicylsäure bestand. Er wurde durch Umkrystallisieren aus Ligroin oder durch Fällern der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt und schmolz dann bei 65 bis 66°. Durch Verseifung mit methylalkoholischem Kali ging er in die früher erwähnte Methylthiosalicylsäure über (Beweis durch Mischschmelzpunkt).

¹ Lieb. Ann., 351, 401 (1907).

² Chem. Zentr., 1908, I, 1004.

6.565 mg gaben 14.105 mg CO_2 , 3.22 mg H_2O (Analyse von Herrn Dr. Bregant in Wien).

Gef. C 58.78%, H 5.49%; ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ C 59.29%, H 5.54%.

Dieser Ester wurde zuerst von Friedländer¹ erwähnt, der den Schmelzpunkt 71° angibt. Mit meinem Befund stehen die Angaben der D. R. P. 200200 (67°)² und 203882 (66 bis 67°)³ besser im Einklang. Der Ester ist in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Eisessig und Ligroin leicht löslich.

Das Verhältnis zwischen der gebildeten Methylthiosalicylsäure und ihrem Ester war in der Regel 3:1.

Beim Erhitzen des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl auf 150° tritt also (wenigstens in der Hauptsache) nicht Veresterung der Phenylthioglykolcarbonsäure, sondern eine ziemlich glatte Abspaltung ihres aliphatischen Carboxyls ein; die entstandene Methylthiosalicylsäure wird dann zum Teil verestert. Die Kohlendioxydabspaltung ist nicht eine rein thermische Wirkung; denn beim Erhitzen mit Benzol unter ähnlichen Bedingungen bleibt, wie schon erwähnt, das Kalisalz unverändert. Auch die Annahme, daß durch irgend eine Zersetzung des Jodmethyls Jodwasserstoff gebildet und die entstandene freie Phenylthioglykolcarbonsäure sich zersetzt habe, ist durch das Ergebnis des Versuches, die Säure mit Benzol und Chlorwasserstoff zu erhitzen, widerlegt oder wenigstens äußerst unwahrscheinlich gemacht. Es handelt sich also um eine spezifische Wirkung des Jodmethyls. Das geht auch aus einem Versuche hervor, der eigentlich bezweckte, die Kohlendioxydabspaltung zu vermeiden und zur Bildung von Estersäuren zu gelangen. Um eine Einwirkung bei niedrigerer Temperatur zu erzielen, wurde Methylalkohol zugesetzt, bei dessen Gegenwart die sauren Kalisalze organischer Säuren mit Jodmethyl leichter reagieren.

Es wurde also 1 g saures Kalisalz mit 2 g Jodmethyl und etwas Methylalkohol 4 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Beim Öffnen war starker Druck. Der Bomben-

¹ Lieb. Ann., 351, 402 (1907).

² Chem. Zentr. 1908, II, 552.

³ Chem. Centr., 1908, II, 1791.

inhalt wurde mit Methylalkohol herausgespült, abgedunstet, mit Äther und einer wässerigen Lösung von schwefeliger Säure aufgenommen. In der wässerigen Lösung blieb keine erhebliche Menge organischer Substanzen. Der Ätherrückstand ließ beim Behandeln mit verdünntem Ammoniak 0.01 g vom Schmelzpunkt 54 bis 66° (nach dem Fällen aus Alkohol mit Wasser 58 bis 66°) ungelöst. Durch Verseifung entstand daraus eine Säure vom Schmelzpunkt 155 bis 165°. Der Ester war also in der Hauptsache der Methylester der Methylthiosalicylsäure. Die ammoniakalische Lösung gab bei gebrochener Fällung mit Salzsäure zwei Krystallisationen vom Schmelzpunkt 155 bis 167° (wesentliche Methylthiosalicylsäure) und 145 bis 190° (Gemisch von viel Phenylthioglykolcarbonsäure mit wenig Methylthiosalicylsäure), dann noch durch Ausäthern 0.05 g vom Schmelzpunkt 170 bis 195° (wesentlich Phenylthioglykolcarbonsäure). Aus den beiden Fällungen wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol 0.27 g Phenylthioglykolcarbonsäure (zusammen also 0.32 g), 0.28 g Methylthiosalicylsäure (Nachweis durch den Mischschmelzpunkt) und nur 0.01 g einer Fraktion vom Schmelzpunkt 140 bis 160° gewonnen. Eine Estersäure ist also nicht in erheblicher Menge entstanden.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Phenylthioglykolcarbonsäure.

2.846 g neutrales Silbersalz wurden unter Eiskühlung mit 8 g Jodmethyl versetzt, verschlossen und 24 Stunden in dem Kühlbad stehen gelassen. (Entfernt man das Kühlbad, so kann die Reaktion so stürmisch werden, daß der Kolben zertrümmert wird.) Dann wurde das Jodmethyl verdunstet und der Rückstand mit Methylalkohol ausgekocht. Das Ungelöste bestand fast ganz aus Jodsilber. Kalilauge entzog ihm nur geringe Mengen unreiner Säure (Schmelzpunkt von 110° an, in der Hauptsache bei 165 bis 190°). Die methylalkoholische Lösung wurde abgedampft und der Rückstand mit verdünntem Ammoniak behandelt. Ungelöst blieb ein Öl, das durch Ausäthern abgetrennt wurde. Die ammoniakalische

Lösung gab beim Ansäuern Oxythionaphtencarbonsäureester, dessen Natur durch den Mischschmelzpunkt sichergestellt wurde. Vermutlich ist er erst durch die Einwirkung des Ammoniaks auf den bei der Reaktion gebildeten Neutralester der Phenylthioglykolcarbonsäure entstanden. Estersäuren konnten nicht nachgewiesen werden. Das neutrale Öl (1.1 g) krystallisierte sehr schwer, aber schließlich doch vollständig. Die zuerst abgetrennten, von selbst entstandenen Krystalle schmolzen bei 35 bis 45°, vollständig erst bei 60°, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 45 bis 48°; eine zweite größere Krystallisation wurde durch Einimpfen des Phenylthioglykolcarbonsäureesters erhalten und schmolz bei 40 bis 46°. Es war also ziemlich glatt der Dimethylester der Phenylthioglykolcarbonsäure entstanden; aber er enthielt eine Verunreinigung, die seine Krystallisationsfähigkeit sehr herabsetzte. Die Natur dieser Verunreinigung ergab sich aus einem anderen Versuch, bei dem die Aufarbeitung in anderer Weise durchgeführt wurde. Der Versuch hatte eigentlich einen anderen Zweck; er wurde unter Zusatz von Methylalkohol ausgeführt, da so leichter Estersäuren entstehen.¹

3.24 g neutrales Silbersalz wurden mit 30 cm³ Methylalkohol verrieben und nach Zusatz von 10 g Jodmethyl 40 Stunden unter Wasserkühlung stehen gelassen, dann filtriert. Das ungelöste Jodsilber war fast frei von organischen Substanzen. Die Lösung wurde verdampft und der schwer krystallisierende Rückstand mit kalter Kalilauge behandelt. Dadurch ging der gebildete Neutralester größtenteils in Oxythionaphtencarbonsäureester über, der sich in der Kalilauge löste. Durch Ansäuern wurden 0.15 g davon gewonnen, durch Ausäthern des Filtrates eine kleine Menge (0.01 g) vom Schmelzpunkt 154 bis 195°, die durch Benzol in zwei Fraktionen vom Schmelzpunkt 160 bis 198° und 157 bis 161° zerlegt wurde. Erstere war wohl unreine Phenylthioglykolcarbonsäure, letztere, die ganz klein war, Methylthiosalicylsäure. Estersäuren wurden nicht gefunden. Der in Kalilauge unlösliche Anteil gab beim Umkrystallisieren aus Methyl-

¹ Vgl. Wegscheider und Frankl, Mon. f. Chem., 28, 82 (1907).

Um die Bildung von Estersäuren zu erzielen, wurde noch ein Versuch in der Weise ausgeführt, daß 1·8 g Säure mit 1·97 g Silberoxyd, 5 g Jodmethyl und etwas Methylalkohol 2 Stunden erhitzt wurden. Die filtrierte Lösung hinterließ ein Öl. Beim Behandeln mit Benzol blieben 1·08 g Phenylthioglykolcarbonsäure ungelöst; das Benzol enthielt 0·35 g eines Öls von ähnlichen Eigenschaften wie beim vorigen Versuch. Aus seinen Verseifungsprodukten konnten Phenylthioglykolcarbonsäure und unverseift gebliebener Oxythionaphtencarbonsäuremethylester neben anderen Fraktionen abgeschieden werden. Es ist also nur geringe Veresterung eingetreten, die mindestens überwiegend zur Bildung von Neutralester geführt hat.

Verseifung des Phenylthioglykolcarbonsäuredimethylesters durch Chlorwasserstoff.

1·020 g Ester wurde mit 30 cm^3 1·57-n-Salzsäure 8 Stunden unter Rückflußkühlung am Wasserbad erhitzt. Völlige Lösung trat nicht ein. Nach mehrtägigem Stehen wurde der Kolbeninhalt mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, wobei ein Teil der ausgeschiedenen Krystalle in Lösung ging. Ungelöst blieben 0·52 g unreiner Neutralester (Schmelzpunkt 43 bis 50°, vollständig erst bei 110°). Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Bei Auskochen des Ätherrückstandes mit Benzol blieben 0·21 g Phenylthioglykolcarbonsäure (Schmelzpunkt 190 bis 204°) ungelöst. Aus der Lösung krystallisierte ihre höher schmelzende Estersäure (0·09 g, Schmelzpunkt 145 bis 149°, Nachweis durch den Mischschmelzpunkt). Daneben blieben nur ganz kleine Fraktionen mit niedrigeren und unscharfen Schmelzpunkten. Die Verseifung führt also über die Estersäure mit verestertem, aromatischem Carboxyl, die nur in kleinen Mengen vorhanden ist, zur freien Säure.

Für die Ausführung der hier mitgeteilten krystallographischen Untersuchungen sagen wir Herrn Hofrat Professor V. v. Lang ergebenen Dank.

Veresterung des Phenylglykolsäurechlorids mit Phenylglykolsäure. 1.020 g Ester wurde mit 30 cm³ 1:1-N-Säure 8 Stunden unter Rückfluss am Wasserbad erhitzt. Völlige Lösung trat nicht ein. Nach mehrmaligem Stehen wurde der Kolbeninhalt mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, wobei ein Teil der ausgeschiedenen Kristalle in Lösung ging. Ungelöst blieben 0.52 g unester. Phenylglykolsäure (Schmelzpunkt 43 bis 50°, vollständig erst bei 110°). Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeföhrt. Bei Auskochen des Ätherrückstandes mit Benzol blieben 0.21 g Phenylglykolsäure (Schmelzpunkt 150 bis 154°) ungelöst. Aus der Lösung kristallisierte eine höhere schmelzende Esterfraktion (0.09 g, Schmelzpunkt 145 bis 149°). Nachweis durch den Mischschmelzpunkt. Daneben blieben nur ganz kleine Fraktionen mit niedrigeren und unbestimmten Schmelzpunkten. Die Veresterung führt also über die Esterfraktionen mit verestertem, aromatischem Carboxyl, die mit keinem Bleiben vorhanden ist, zur freien Säure.

Für die Ausführung der hier mitgeteilten Kristallisationsuntersuchungen sage ich Herrn Hans Fricke, V. Lang, ergeben Dank. Die Untersuchung wurde durch ein Stipendium des Reichsausschusses für wissenschaftliche Forschung gefördert. Die Untersuchung wurde durch ein Stipendium des Reichsausschusses für wissenschaftliche Forschung gefördert. Die Untersuchung wurde durch ein Stipendium des Reichsausschusses für wissenschaftliche Forschung gefördert.

Über einige doppelte Umsetzungen des als Nebenprodukt des Leblanc'schen Sodaverfahrens abfallenden Calciumthiosulfates vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes und der Phasenlehre

von

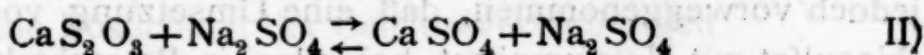
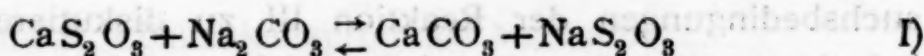
Robert Kremann und Hans Rodemund.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1914.)

Bei dem Leblanc-Sodaverfahren wird als Rückstand der Sodalaugerei Calciumsulfid erhalten. Die technische Verwertung desselben erfolgt in der Weise, daß das Calciumsulfid nach dem Mond'schen Verfahren in Calciumthiosulfat übergeführt wird. Dieses wird dann mit Natriumcarbonat oder Natriumsulfat nach:

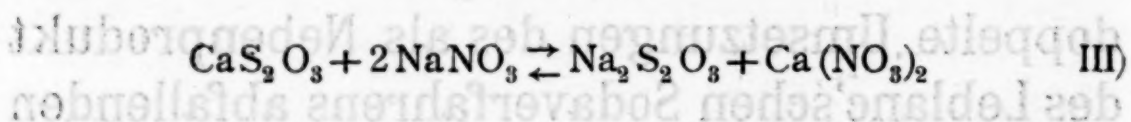


zu doppelter Umsetzung gebracht, um das technisch wichtige Natriumthiosulfat zu gewinnen.

Wir haben es uns zur Aufgabe gestellt, einmal unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zu untersuchen, welche der beiden oben formulierten Umsetzungen I und II technisch vorteilhafter verläuft, sowie die günstigsten Konzentrations- und Temperaturbedingungen dieser Reaktion aufzusuchen.

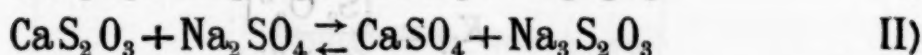
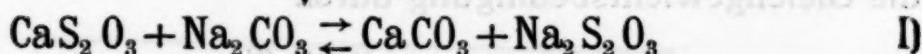
Zum zweiten haben wir die doppelte Umsetzung von Calciumthiosulfat mit Natriumnitrat theoretisch untersucht.

Wir ließen uns hiebei von folgendem Gesichtspunkte aus leiten. Während man bei obenerwähnter Umsetzung mit Natriumcarbonat, beziehungsweise Natriumsulfat eine Lösung von Natriumthiosulfat bestimmter Konzentration erhält und als ziemlich wertlose Nebenprodukte Kalk, beziehungsweise Gips, würde bei einer Umsetzung nach



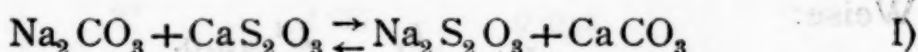
neben dem primär gewünschten Natriumthiosulfat als Nebenprodukt der für die Landwirtschaft bedeutsame Kalksalpeter abfallen.

Während bei den Reaktionen I und II infolge der Schwerlöslichkeit von CaCO_3 und auch CaSO_4 praktisch nur die Reaktion in der Lösung zu studieren war, weil ja hier unter allen praktisch realisierbaren Umständen das Calciumsalz ausfällt und Natriumthiosulfat in Lösung verbleibt, steht es bei der Reaktion III der doppelten Umsetzung von vornherein nicht fest, in welchem Sinne die doppelte Umsetzung bei Anwendung äquivalenter Mengen verläuft und welche Bodenkörper auftreten. Beim Studium der Reaktion III wird es sich darum handeln, das reziproke Salzpaar der Reaktion III vom Standpunkte der Phasenlehre zu studieren, die Existenzgebiete der einzelnen hiebei auftretenden Bodenkörper in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur festzulegen und unter Kenntnis derselben allenfalls die technisch günstigsten Versuchsbedingungen der Reaktion III zu diskutieren. Es sei jedoch vorweggenommen, daß eine Umsetzung von Calciumthiosulfat mit Natriumnitrat bei allen in Betracht kommenden Temperaturen nicht durchführbar ist, weil das Löslichkeitsprodukt dieser beiden Salze bei allen Temperaturen stets größer ist als das der beiden anderen Salze des reziproken Salzpaars. Es erscheint daher eine Umsetzung in gedachtem Sinne technisch aussichtslos. Gleichwohl hat das Studium der reziproken Salzpaare theoretisch ein besonderes Interesse gezeitigt, weil hier ein Fall vorliegt, wo aus wässerigen Lösungen es zur Abscheidung eines Tripelsalzes kommt, ohne daß je zwei Komponenten desselben ein binäres Doppelsalz liefern.

Experimenteller Teil.**I. Die Reaktionen:**

vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes.

Betrachten wir zunächst die Reaktion:



Wenn wir festes Ca_2SO_3 mit Natriumcarbonatlösung umsetzen, so können wir von vorneherein, unabhängig davon, ob im weiteren Verlaufe $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sich löst, neben dem ausfallenden CaCO_3 , $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$ als Bodenkörper annehmen; dann ist die Gleichgewichtsbedingung gegeben durch:

$$K_1 = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3'']}{[\text{CO}_3'']}$$

Diese Konstante läßt sich auch theoretisch aus dem Löslichkeitsprodukt bei den entsprechenden Temperaturen berechnen:

$$\text{Es ist } K_1 = \frac{K_1}{K_2}, \text{ wenn } K_1 = [\text{Ca}^{\cdot\cdot}].[\text{S}_2\text{O}_3'']$$

$$\text{und } K_2 = [\text{Ca}^{\cdot\cdot}].[\text{CO}_3''],$$

wo K_1 und K_2 Löslichkeitsprodukte bedeuten.

Ist die Löslichkeit der Calciumverbindungen

$$L_{\text{CaS}_2\text{O}_3} \text{ und } L_{\text{CaCO}_3}$$

so berechnen sich die molekularen Löslichkeiten folgendermaßen:

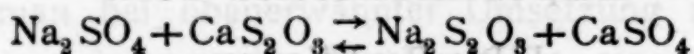
$$[\text{Ca}^{\cdot\cdot}] = [\text{S}_2\text{O}_3''] = L_{\text{CaS}_2\text{O}_3}$$

$$[\text{Ca}^{\cdot\cdot}] = [\text{CO}_3''] = L_{\text{CaCO}_3}$$

und es ist

$$K_1 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{L_{\text{CaS}_2\text{O}_3}^2}{L_{\text{CaCO}_3}^2}$$

In ganz analoger Weise läßt sich für die Reaktion II



die Gleichgewichtsbedingung durch

$$K_{II} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3'']}{[\text{SO}_4'']}$$

darstellen.

Ist $k_3 = [\text{Ca}^{++}] [\text{SO}_4'']$ das Löslichkeitsprodukt von Calciumsulfat und die Löslichkeit von $\text{CaSO}_4 = L_{\text{CaSO}_4}$, so gilt analoger Weise:

$$K_{II} = \frac{k_1}{k_3} = \frac{L_{\text{CaS}_2\text{O}_3}^2}{L_{\text{CaSO}_4}^2}$$

Aus den Formeln für K_I und K_{II} sehen wir schon, daß die Umsetzung von dem Verdünnungsgrad unabhängig ist, im Gegensatz beispielsweise zu den Kaustizierungsverfahren (ausgenommen den Scheele'schen Ätznatronprozeß).

Wenn wir zur rechnerischen Auswertung von K_I und K_{II} übergehen, benötigen wir der Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse von Calciumcarbonat, Calciumsulfat und Calciumthiosulfat bei denjenigen Temperaturen, welche wir für unsere Versuche verwenden. Wir haben die Temperaturen 9° und 25° gewählt. Eine höhere Temperatur zu verwenden, ging nicht an, weil schon bei diesen Temperaturen die Zersetzung des Calciumthiosulfats bei nicht genügend raschem Arbeiten sich bemerkbar zu machen begann. Die Löslichkeitsdaten von Gips und Kalk sind nach Versuchen von Herold¹ einerseits und Leblanc und Novotny² anderseits bekannt.

Temperatur	Löslichkeit in Gramm pro 1 Liter	
	von CaSO_4 ³	von CaCO_3
0°	1.76	—
18	—	0.0128
20	2.04	—
70	1.89	—
97	—	0.0207

¹ Herold, Zts. f. Elektr., 11, 417 (1905).

² Leblanc u. Novotny, Zts. f. anorg. Chem., 51, 185.

³ Als Hydrat mit 2H₂O als Bodenkörper.

Aus diesen Zahlen lassen sich für die von uns verwendeten Temperaturen folgende Werte extrapolieren, beziehungsweise interpolieren:

Temperatur	Löslichkeit in Gramm pro 1 Liter	
	von CaSO_4	von CaCO_3
9°	1.85	0.013
25	2.0	0.014

Die Löslichkeit von Calciumthiosulfat haben wir bestimmt durch Schütteln des früher umkrystallisierten Salzes mit einer bestimmten Menge H_2O bei der bestimmten Temperatur bis zur Sättigung, Fällung des Calciums mit oxalsaurem Ammon und titrimetrische Bestimmung des oxalsauren Calciums mit Kaliumpermanganat, beziehungsweise direkte Titration mit Jodlösung in einem aliquoten Teil der gesättigten Lösungen. Wir erhielten hiebei die folgenden Resultate:

Temperatur	Es sind in 100 Teilen Lösung
9°	29.4 CaS_2O_3
25	34.7

Während wir für CaCO_3 infolge der geringen Löslichkeit ohne weiters die Ionenkonzentrationen direkt der Löslichkeit gleichsetzen können, muß bei CaSO_4 und CaS_2O_3 der Dissoziationsgrad des betreffenden Salzes berücksichtigt werden. Für 0° beträgt der Dissoziationsgrad von Gips nach Boyer und Hullet¹ 0.6 in gesättigten Lösungen.

Für Calciumthiosulfat haben wir nach der Methode der Gefrierpunktsdepression den Dissoziationsgrad einer Reihe von Calciumthiosulfatlösungen bestimmt. Beifolgende Tabelle gibt

¹ Z. physik. Chem., 37, 385, und 42, 577; siehe auch van 't Hoff, Ibid. 45, 257.

die Werte der Gefrierpunktsdepressionen in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung, sowie die hieraus berechneten isotonischen Koeffizienten (vorletzte Spalte der Tabelle).

Konzentration der Lösung Mol Salz im Liter	Gefrierpunkts- depression beobachtet	Depression berechnet bei $\alpha = 0$	Depression berechnet bei $\alpha = 1$	i	α
0.5	1.075 } i. M. 1.065 } 1.070	0.93	1.86	1.72	0.72
0.8	1.705 } i. M. 1.715 } 1.713	1.49	2.98	1.64	0.64
1.3	3.135 } i. M. 3.140 } 3.138	2.42	4.84	1.54	0.54
1	2	3	4	5	6

Wir sehen also, daß der Dissoziationsgrad α in den verwendeten Lösungen bei den betreffenden Gefriertemperaturen rund 0.6 beträgt, also annähernd gleich ist dem Dissoziationsgrad von Gips.

Wenn wir diesen Dissoziationsgrad annähernd auch als für höhere Temperaturen als gültig annehmen, ein Vorgang, der auch von Le blanc und Novotny loc. cit. eingeschlagen wurde, sind alle Daten gegeben, um bei den von uns betrachteten Reaktionen die Gleichgewichtskonstanten und damit die Ausbeute festzulegen.

Aus den oben angegebenen Werten ergab sich die Löslichkeit der drei in Frage kommenden Stoffe, ausgedrückt in 100 Teilen Lösung:

Temperatur	Löslichkeit in 100 Teilen Lösung von					
	Gips		CaCO ₃		Ca-Thiosulfat	
	L	L^2	L	L^2	L	L^2
8°	0.185	0.034	0.0013	0.0000017	29.34	860
25	0.20	0.040	0.0014	0.000002	34.68	1200

Infolge der praktischen Gleichheit der Dissoziationsgrade von Calciumsulfat und Calciumthiosulfat fällt der Dissoziationsgrad in Zähler und Nenner heraus und wir erhalten für die Reaktion II:

$$K_{II}^9 = \frac{860 \cdot 136^2}{0.034 \cdot 152^2} = 25200 \times 0.816 = 20600$$

$$K_{II}^{25} = \frac{1200 \cdot 136^2}{0.040 \cdot 152^2} = 38900 \times 0.816 = 31700.$$

Für die Reaktion I, die Umsetzung von Calciumthiosulfat mit Natriumcarbonat, ergibt sich:

$$K_I^9 = \frac{0.36.860 \cdot 100^2}{0.0000017 \times 152^2} = 182000000 \times 0.439 = 79400000.$$

$$K_I^{25} = \frac{0.36.1200 \times 100^2}{0.000002 \times 152^2} = 216000000 \times 0.439 = 94750000.$$

Wir sehen aus diesen Werten, daß theoretisch die Umsetzung mit Calciumcarbonat bezüglich der Ausbeute an Natriumthiosulfat eine weitaus günstigere sein muß. Bezeichnen wir nämlich die Ausbeute als den Quotienten:

$$\frac{100 \times \text{gebildete Natriumthiosulfat}}{\text{gesamtes vorhandenes Natriumsalz}},$$

so ist sie also gegeben durch:

$$\frac{100 [S_2O_3]}{[Na_2]}.$$

Nehmen wir an, es seien von 100 Teilen vorhandenen Natriumsalzes x Teile zu Thiosulfat umgesetzt worden, so sind die Gleichgewichtskonstanten K allgemein gegeben durch:

$$\frac{x}{100-x} = K.$$

K wird also immer größer sein, je größer x ist, und umgekehrt: je größer x ist, desto größer muß K werden. Aus dem Vergleich der Werte von K_I und K_{II} läßt sich ersehen:

1. daß beim Umsatz von Calciumthiosulfat mit Natriumsulfat K und damit die Ausbeute kleiner sein muß als beim Umsatz mit Carbonat,

2. sieht man, daß mit steigender Temperatur die Ausbeuten zunehmen müssen.

Bei der quantitativen Ausbeutebereicherung zeigt sich aber, daß bereits beim Umsatz nach der weniger günstigen Reaktion, also mit Natriumsulfat schon praktisch eine 100%ige Ausbeute erreicht werden muß.

Da K durch $K = \frac{x}{100-x}$ gegeben ist, so ergibt sich für x , das ja nach Obigem die Bedeutung der Ausbeute hat, da $100K = x + Kx$ ist, $x = \frac{100K}{1+K}$.

Da 1 gegen K im Hinblick auf die oben gegebenen Werte von K im Sinne der Rechnung mit kleinen Größen eine kleine Größe darstellt, können wir $1 + K = K$ setzen, womit $x = 100$ wird. Wir kommen also zum Resultat, daß es für die Technik vom Standpunkt der Ausbeute einerlei sein muß, ob wir Calciumsulfat mit Natriumsulfat oder -carbonat umsetzen. Für die Wahl des Verfahrens kommen lediglich ökonomische Gründe in Frage.

Wir haben nun den quantitativen Verlauf der Umsetzungen von Calciumthiosulfat mit Natriumsulfat und Natriumkarbonatlösung mit 0.5, 0.8, beziehungsweise 0.5, 0.8 und 1.3 Mol Salz im Liter studiert, um zu sehen, ob und inwieweit die theoretisch geforderten Ausbeuten sich in der Tat realisieren lassen. Denn es ist eine bekannte Tatsache, daß bei derartigen Umsetzungen nur selten die theoretischen Ausbeuten zu erreichen sind, weil die Krystallkörner des ausfallenden Salzes die Krystallkörner des umzusetzenden Salzes zu umhüllen pflegen. Infolge solcher Umhüllungserscheinungen bleiben die Ausbeuten unter den theoretisch geforderten Werten.¹ Die Methode war folgende: Bestimmte

¹ Vgl. die Erfahrungen von Berl und Austerweil über die Scheel'sche Ätznatronprozesse (Zts. f. Elektr. 13, 165, 107).

Mengen der Lösungen von Natriumcarbonat und Natriumsulfat bestimmter Konzentration wurden mit der gerade äquivalenten Menge Calciumthiosulfat geschüttelt.¹ Nach zirka 4 Stunden Schütteldauer und dann nach 24 Stunden wurden Proben entnommen und der Thiosulfatgehalt durch Titration mit Jodlösung ermittelt. Die Entnahme zu zwei Zeiten hatte nur den Zweck, festzustellen, inwieweit die Umsetzung mit steigender Schütteldauer weiter zunimmt. Eine längere Schütteldauer schien uns wegen der allfälligen Zersetzung des Thiosulfats untunlich. Im übrigen ergab sich, daß der Umsatz beim längeren Schütteln durch 24 Stunden gegenüber zirka 2- oder 4stündigem Schütteln nur mehr unwesentlich zunimmt. Was die Probenentnahme anlangt, so haben wir zunächst aus den Lösungen nach Absitzen der Bodenkörper von der überstehenden Reaktionsflüssigkeit je 5 cm³ rasch abpipetiert.

Diesen Vorgang hielten wir jedoch als ungenau nur bei wenigen Versuchen aufrecht und die Probeentnahme eines bestimmten Volumens der Lösung wurde in der Weise vorgenommen, daß ein bestimmtes Volumen der klaren Lösung in einem Pyknometer abgemessen wurde, dessen Inhalt durch Wägung ermittelt worden war und die Pyknometerflüssigkeit zur Titration verwendet wurde. Diese Schüttelproben mit den obenerwähnten Lösungen wurden bei zwei Temperaturen vorgenommen. Andererseits haben wir versucht, auch von der andern Seite her das Gleichgewicht zu erreichen, indem 0·5, 0·8 und 1·3 molekulare Thiosulfatlösungen mit äquivalenten Mengen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CaCO_3 geschüttelt wurden. In diesem Falle konnten Umhüllungserscheinungen sich nicht bemerkbar machen und es war zu erwarten, daß die 100%ige Ausbeute an Thiosulfat gut zum Ausdruck kommen würde, d. h., daß also praktisch kein Umsatz zu konstatieren sein würde.

Innerhalb der Versuchsfehler ist dies in der Tat realisiert, indem die Ausbeute von 99·8 bis 100·1% schwankt.

Wir lassen nun unsere Versuche in tabellarischer Übersicht folgen.

¹ Ein Überschuß scheint wegen der relativ großen Löslichkeit von Calciumthiosulfat untunlich.

Bevor wir auf die Besprechung der Versuchsergebnisse übergehen, sei nur noch die Ausbeutebestimmung näher diskutiert.

Würde keine Änderung des Krystallwassergehaltes der in Betracht kommenden Stoffe eintreten, würden bei dem von der Theorie geforderten, vollständigen Umsatz für 5 cm^3 der umgesetzten Lösung einer 0.5 molekularen Na_2CO_3 - oder Na_2SO_4 -Lösung 25 cm^3 $\frac{1}{10}$ normalen Jodlösung verbraucht. Ebenso für eine 0.8 molekulare Lösung 40 cm^3 , für eine 1.3 molekulare Lösung 65 cm^3 einer $\frac{1}{10}$ normalen Jodlösung. Beim Umsatz von Calciumthiosulfat mit Natriumcarbonat wandelt sich ein Bodenkörper mit 6 Mol Wasser in einen solchen mit 0 Mol Wasser, bei Umsatz mit Na_2SO_4 , da sich statt $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Gips mit 2 Mol Wasser bildet, ein Bodenkörper mit $6\text{H}_2\text{O}$ in einem solchen mit 2 Mol Wasser um.

Im ersten Fall tritt für jedes umgesetzte Mol eine Verdünnung um die 6 , im zweiten Fall um die 4 Mol Wasser entsprechende Menge Wasser ein. Wenn wir im Hinblick auf die relativ doch geringen Konzentrationsverschiebungen annehmen, daß die weitere Verdünnung der 0.5 -, 0.8 -, 1.3 molekularen Lösungen um diese geringen Beträge von keiner so großen Kontraktion oder Dilatation begleitet ist, als daß wir diese Volumänderungen nicht vernachlässigen könnten, können wir sagen: Bei einem Umsatz der $\frac{1}{10}$ molaren Lösung entsprechenden Menge treten

bei Umsatz mit Carbonat 0.0108 cm^3 Wasser auf 1 cm^3 Lösung dazu,

bei Umsatz mit Sulfat 0.0072 cm^3 Wasser auf 1 cm^3 Lösung dazu.

Da 50 cm^3 zum Umsatz gebracht wurden, vermehrt sich das Volumen von 50 cm^3

in 0.5 molarer Lösung um $0.0108 \times 5.50 = 2.70\text{ cm}^3$

» 0.8 » » » $0.0108 \times 8.50 = 4.32$

» 1.3 » » » $0.0108 \times 13.50 = 7.02$

beim Umsatz mit Natriumcarbonat,

in 0.5 molarer Lösung um $0.0072 \times 5.50 = 1.80$

» 0.8 » » » $0.0072 \times 8.50 = 2.88$

» 1.3 » » » $0.0072 \times 13.50 = 4.68$

beim Umsatz mit Natriumsulfat.

Im Verhältnis dieser Verdünnung werden auch statt der erwarteten 25, 40 und 65 cm^3 je nach den obigen Verhältnissen geringere Werte zu erwarten sein. Es ergibt sich folgende maximale Ausbeute bei vollständigem Umsatz in einer $\frac{1}{10}$ normalen Lösung, wenn je 5 cm^3 zur Analyse entnommen werden:

	In 0.5 normale Lösung statt $a = 25\text{ cm}^3$	In 0.8 normale Lösung statt $a = 40\text{ cm}^3$	In 1.3 normale Lösung statt $a = 65\text{ cm}^3$
Bei Umsatz mit NaCO_3	$b = 23.7$	$b = 36.35$	$b = 57.0$
Bei Umsatz mit Na_2SO_4	$b = 24.15$	$b = 37.9$	$b = 59.5$

Bei den Versuchen, das Gleichgewicht von der andern Seite her zu erreichen, können wir allfällige Konzentrationsveränderungen der oben besprochenen Art vernachlässigen, da ja einmal der Umsatz überhaupt praktisch gleich Null ist, und wir können als theoretische Werte des maximalen Umsatzes 25, 40, 65 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Lösung ansprechen. Kommen statt 5 cm^3 , wie bei den meisten Versuchen 4.644 cm^3 zur Analyse, so ändern sich die oben angegebenen Zahlen im Verhältnisse $\frac{4.644}{5}$.

	In 0.5 normale Lösung statt $a = 23.2\text{ cm}^3$	In 0.8 normale Lösung statt $a = 37.2\text{ cm}^3$	In 1.3 normale Lösung statt $a = 60.4\text{ cm}^3$
Bei Umsatz mit NaCO_3	$b = 22.0$	$b = 34.2$	$b = 52.8$
Bei Umsatz mit Na_2SO_4	$b = 22.4$	$b = 35.2$	$b = 55.2$

Die Ausbeuten an Natriumthiosulfat ergeben sich also nach dieser Darlegung aus dem Quotienten $= 100 \frac{b}{a}$, wo a und b den in obigen Tabellen angegebenen Zahlenwerten in Kubikzentimeter einer $\frac{1}{10}$ normalen Lösung entsprechen.

I. Versuche mit 0·5molaren Lösungen.

a) Schütteltemperatur 9° C. Zur Analyse entnommen je 5 cm³ der Reaktionsflüssigkeit.

50 cm ³ einer 0·5molaren Lösung von	Wurden geschüttelt mit Gramm von	5 cm ³ Reaktionsflüssigkeit entnommen nach Stunden	Entsprachen cm ³ $\frac{n}{10}$ J:	Ausbeute in Prozent
Na ₂ CO ₃	6·505 g CaS ₂ O ₃ ·6 aq.	4 24	22·99 22·90	97·0 96·7
Na ₂ SO ₄		4 24	23·47 23·56	97·0 97·2
Na ₂ S ₂ O ₃	2·500 g CaCO ₃	4 24	24·50 24·60	98·0 98·5
Na ₂ S ₂ O ₃	4·300 g CaSO ₄ 2 aq.	4 24	24·50 24·50	98·0 98·0

b) Schütteltemperatur 9° C. Zur Analyse entnommen je 4·644 cm³ der Reaktionsflüssigkeit.

50 cm ³ einer 0·5molaren Lösung von	Wurden geschüttelt mit Gramm von	5 cm ³ Reaktionsflüssigkeit entnommen nach Stunden	Entsprachen cm ³ $\frac{n}{10}$ J:	Ausbeute in Prozent
Na ₂ CO ₃	6·505 g CaS ₂ O ₃ 6 aq.	24	21·20	96·5
Na ₂ SO ₄		24	21·91	97·5
Na ₂ S ₂ O ₃	2·500 g CaCO ₃	24	23·06	99·5
Na ₂ SO ₃	4·300 g CaSO ₄ 2 aq.	24	23·10	99·6

c) Schütteltemperatur 25° C. Zur Analyse entnommen je
4·644 cm³ Reaktionsflüssigkeit.

40 cm ³ einer 0·5molaren Lösung von	Wurden geschüttelt mit Gramm von	4·644 cm ³ Reaktions- flüssigkeit entnommen nach Stunden	Entsprachen $\frac{n}{10} J$:	Ausbeute in Prozent
Na ₂ CO ₃	5·204 g CaS ₂ O ₃ 6 aq.	2	21·72	98·5
		22	21·72	
Na ₂ SO ₄	5·204 g CaS ₂ O ₃ 6 aq.	2	22·19	99·0
		22	22·18	
Na ₂ S ₂ O ₃	2·00 g CaCO ₃	2	23·21	100·0
		22	23·21	
Na ₂ S ₂ O ₃	3·44 g CaSO ₄ 2 aq.	2	23·14	97·7
		22	23·14	

II. Versuche mit 0·8molaren Lösungen.

a) Schütteltemperatur 9° C. Zur Analyse entnommen je
4·644 cm³ der Reaktionsflüssigkeit.

50 cm ³ einer 0·8molaren Lösung von	Wurden geschüttelt mit Gramm von	4·644 cm ³ Reaktions- flüssigkeit entnommen nach Stunden	Entsprachen $\frac{n}{10} J$:	Ausbeute in Prozent
Na ₂ CO ₃	10·408 g CaS ₂ O ₃ 6 aq.	4	33·60	98·2
		24	33·99	99·4
Na ₂ SO ₄	10·408 g CaS ₂ O ₃ 6 aq.	4	34·61	98·5
		24	34·77	98·5
Na ₂ S ₂ O ₃	4·00 g CaCO ₃	4	37·06	99·7
		24	37·12	99·8
Na ₂ S ₂ O ₃	6·884 g CaSO ₄ 2 aq.	4	37·00	99·5
		24	37·10	99·8

b) Schütteltemperatur 25° C. Zur Analyse entnommen je 4·644 cm³ der Reaktionsflüssigkeit.

50 cm ³ einer 0·8molaren Lösung von	Wurden geschüttelt mit Gramm von	4·644 cm ³ Reaktionsflüssigkeit entnommen nach Stunden	Entsprachen $\frac{n}{10}$ J:	Ausbeute in Prozent
Na ₂ CO ₃	10·408 g	2	33·73	98·6
	CaS ₂ O ₃ 6 aq.	22	33·97	99·5
Na ₂ SO ₄	10·408 g	2	34·81	98·8
	CaS ₂ O ₃ 6 aq.	22	34·84	
Na ₂ S ₂ O ₃	4·00 g	2	37·25	100·1
	CaCO ₃	22	37·25	100·1
Na ₂ S ₂ O ₃	6·884 g	2	37·21	100·1
	CaSO ₄ 2 aq.	22	37·20	100·0

III. Versuche mit 1·3molaren Lösungen.¹

a) Schütteltemperatur 9° C. Zur Analyse entnommen je 4·644 cm³ der Reaktionsflüssigkeit.

50 cm ³ einer 1·3molaren Lösung von	Wurden geschüttelt mit Gramm von	4·644 cm ³ Reaktionsflüssigkeit entnommen nach Stunden	Entsprachen $\frac{n}{10}$ J:	Ausbeute in Prozent
Na ₂ CO ₃	16·913 g	4	51·55	97·8
	CaS ₂ O ₃ 6 aq.	22	51·61	98·0
Na ₂ S ₂ O ₃	6·5 g	4	60·31	99·9
	CaCO ₃	22	60·31	99·9
Na ₂ S ₂ O ₃	11·187 g	4	60·20	} 99·8
	CaSO ₄ 2 aq.	22	60·20	

¹ Hier mußte die Na₂SO₄-Lösung ausgeschieden werden, weil sich eine bei der verwendeten Temperatur stabile Na₂SO₄-Lösung nicht herstellen ließ, sondern Bodenkörper sich ausschied.

b) Schütteltemperatur 25° C. Zur Analyse entnommen je $4 \cdot 644 \text{ cm}^3$ der Reaktionsflüssigkeit.

40 cm^3 einer 1·3molaren Lösung von	Wurden geschüttelt mit Gramm von	4·644 cm^3 Reaktions- flüssigkeit entnommen nach Stunden	Entsprachen $\frac{n}{10} \text{ J:}$ cm^3	Ausbeute in Prozent
NaCO_3	13·53 g CaS_2O_3 6 aq.	4	51·59	98·0
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	5·20 g CaCO_3	4	60·20	99·8
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	8·95 g CaSO_4 2 aq.	4	60·20	99·8

Überblicken wir das in den Tabellen niedergelegte Zahlenmaterial, so sehen wir folgendes:

1. Bei der Umsetzung von Calciumthiosulfat mit Natriumcarbonat sowohl als mit Natriumsulfat blieben die beobachteten Ausbeuten um 2 bis 3% hinter den theoretisch gefundenen zurück, wofür wir vor allem die oberwähnten Umhüllungserscheinungen verantwortlich machen möchten.

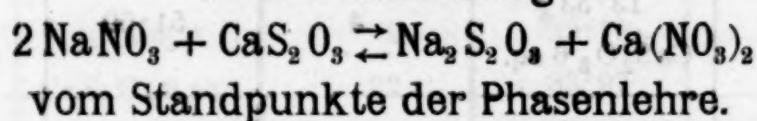
2. Bei der entgegengesetzten zum Gleichgewicht führenden Reaktion wird die theoretische Ausbeute von 100% in einzelnen Fällen vollkommen, in anderen bis auf $\frac{3}{10}$ bis $\frac{1}{10}$ % erreicht. Im letzteren Falle dürfte es sich teils um experimentelle Fehler, teils möglicherweise um Adsorptionerscheinungen des gelösten Salzes durch den Bodenkörper handeln.

3. Im allgemeinen scheinen bei Umsetzen von Calciumthiosulfat mit NaCO_3 und Na_2SO_4 die Ausbeuten bei hoher Temperatur etwas besser. Wenngleich dies eine Forderung der Theorie ist, so kann in unseren Beobachtungen dies nicht als Folge aus der Theorie angesehen werden, da ja die Ausbeute infolge Umhüllungserscheinung überhaupt die theoretische Ausbeute nicht erreicht, sondern zurückgeführt wird auf die Tatsache, daß bei höherer Temperatur infolge größerer

Löslichkeit der ausfallende Bodenkörper und Lösungsgeschwindigkeit des Calciumthiosulfat die Umhüllungserscheinungen weniger ins Gewicht fallen.

4. Auf ähnliche Gründe ist auch der Umstand zurückzuführen, daß bei einigen Versuchen die Umsetzung mit NaSO_4 günstigere Ausbeuten gibt als die Umsetzung mit Na_2CO_3 .

II. Die Umsetzung



Zur Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse des vorliegenden Systems $2\text{NaNO}_3 + \text{CaS}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Ca(NO}_3)_2$ wählten wir die Temperaturen von 9° und 25° . Wir ermittelten zunächst die Löslichkeitsverhältnisse bei den reinen Salzen, sofern sie nicht schon aus Literaturangaben zu entnehmen sind, sodann die Löslichkeitsverhältnisse je zweier gleichioniger Salze und schließlich die Löslichkeit der möglichen Kombinationen dreier Salze.

Die experimentelle Anordnung war die folgende: Von den betreffenden Salzen, beziehungsweise den Salzkombinationen wurden solche Mengen abgewogen und mit solchen Mengen Wasser geschüttelt, daß stets ein, zwei, oder auch drei Salze als Bodenkörper vorlagen.

Was die Bestimmung der Löslichkeit anlangt, so wurden, nachdem durch 24 stündiges Schütteln Sättigung an dem betreffenden Bodenkörper eingetreten war, bei der Versuchstemperatur das Reaktionsgemisch absitzen gelassen und durch ein weites Glasrohr eine bestimmte Menge der klaren Lösung aufgesaugt. Das Glasrohr trug an dem in die Lösung eingetauchten Ende unterhalb einer Einschnürung ein Wattefilter, um beim Aufsaugen der Lösung eventuell mitgerissene Bodenkörperkrystalle zurückzuhalten. Die klare abgesaugte Lösung wurde nun rasch in ein gewogenes, geschlossenes Wäagegläschen übergossen und das Gewicht der so abgegossenen Lösung bestimmt. Dieser Anteil der Lösung wurde nun analysiert. In einzelnen Fällen, wo der Bodensatz sehr stark breiig war, konnte jedoch nur durch Abnutschen bei der bestimmten

Temperatur genügend Lösung zur Analyse entnommen werden. Dies war jedoch nur bei einigen Versuchen mit drei Salzen bei 9° nötig. Was die Analyse anlangt, so wurde in aliquoten Teilen einzelner Lösungen

der Calciumgehalt durch Fällern mit oxalsaurem Ammon und Titration der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat,

der Thiosulfatgehalt durch Titration mit Jodlösung,

der Natriumgehalt nach Ausfällung des allenfalls vorhandenen Calciums und Abrauchen der Lösung mit Schwefelsäure und Wägen des Rückstandes als Na_2SO_4 ermittelt.

Der Nitratgehalt ergibt sich implizite aus den übrigen drei Gehaltsbestimmungen, bei der Löslichkeit nur je zweier Salze auch aus zwei obigen Gehaltsbestimmungen.

Wir lassen nun zunächst die von uns ermittelten Löslichkeitsdaten bei Sättigung an je zwei gleichionigen Salzen bei 25° und bei 9° einschließlich der Löslichkeitsverhältnisse der reinen Salze tabellarisch folgen.

Die Bedeutung der einzelnen Spalten ist aus den Kapitelüberschriften ohne weiters verständlich.

Zur graphischen Darstellung unserer Versuchsergebnisse bedienen wir uns nach Löwenherz-Meyerhoffer-van 't Hoff eines Raumkoordinatensystems aus vier Koordinatenachsen, die wie die vier Kanten eines regulären Oktaeders, dessen Spitze nach abwärts gerichtet ist, gezogen sind. Die Projektion unseres Raumkoordinatensystems ist dann in bekannter Weise durch vier in einem Punkt (Projektion der Oktaederdreiecke) je unter einem Winkel von je 90° zusammenstoßenden Geraden gegeben, auf denen die Löslichkeiten der vier in Betracht kommenden Salze aufzutragen sind. In dieser Darstellungsweise sind die Löslichkeitsverhältnisse bei 25° und 9° in den Fig. 1 und 2 eingezeichnet.

Diskutieren wir die Löslichkeitsverhältnisse je zweier Salze an der Hand dieser Diagramme. Die nachstehenden Punkte haben folgende Bedeutung.

Tabelle I.

System: $\text{NaNO}_3 : \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei 25°C .

Versuchsnummer	Eingewogen						Aufgefüllt auf cm^3	$n \text{ cm}^3$ geben	In 100 Teilen Lösung sind				Bodenkörper	
	NaNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H_2O	Anhydr. Salz		Gesamt- H_2O			Zur Analyse entnommen					
				NaNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$									
1.	26.68	10.03	20.62	26.68	6.97	23.68	8.8340	100	20 cm^3 0.5330	36.12	14.61	0.2124	0.0885	NaNO_3
2.	25.70	20.27	17.52	25.70	14.09	23.70	8.3715	100	20 cm^3 0.3510	24.98	26.91	0.1469	0.1640	NaNO_3
3.	25.30	29.99	14.70	25.30	20.84	23.85	11.7915	250	40 cm^3 0.3070	19.48	37.31	0.1146	0.2274	NaNO_3

4.	7.10	46.37	6.50	7.10	32.23	20.64	12.1675	250	40 cm ³ 0.1740	40 cm ³ 127.20	10.70	53.22	0.0629	0.3243	Ca(NO ₃) ₂ 4 aq.
5.	14.00	46.00	6.20	14.00	31.96	20.24	10.9375	250	40 cm ³ 0.1735	40 cm ³ 112.6	11.88	52.40	0.0699	0.3193	NaNO ₃
6.	20.43	46.11	6.10	20.43	32.04	20.17	9.4128	100	20 cm ³ 0.1985	20 cm ³ 121.9	12.08	52.73	0.0710	0.3213	NaNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ 4 aq.
7.	3.24	46.54	6.00	3.24	32.34	20.20	11.2555	100	40 cm ³ 0.2737	40 cm ³ 300.0	7.25	54.58	0.0426	0.3308	Ca(NO ₃) ₂ 4 aq.

11.	7.64	37.78	12.0	7.64	24.07	25.71	8.3475	250	40 cm ³ 0.5950	40 cm ³ 27.35	18.02	32.83	0.1060	0.2076	Na ₂ S ₂ O ₃
12.	14.69	37.54	12.1	14.69	23.92	25.72	7.9691	250	40 cm ³ 0.5850	40 cm ³ 25.40	20.58	31.93	0.1211	0.2019	NaNO ₃ Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq.
13.	21.12	37.68	12.2	21.12	24.01	25.87	8.4150	125	30 cm ³ 0.9060	20 cm ³ 26.4	19.12	31.43	0.1124	0.1987	NaNO ₃ Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq.
14.	24.03	34.52	13.5	24.03	21.99	26.03	7.4281	100	20 cm ³ 0.6780	20 cm ³ 29.63	20.25	31.97	0.1191	0.2022	NaNO ₃ Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq.
15.	3.11	38.00	12.0	3.11	24.21	25.79	7.4871	250	40 cm ³ 0.4792	40 cm ³ 28.18	4.33	40.50	0.0255	0.2562	Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq.

Tabelle III.

System: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CaS}_2\text{O}_3$ bei 25°C .

Versuchsnummer	Eingewogen						g	Aufgefüllt auf cm^3	n cm^3 geben		In 100 Teilen Lösung sind				Bodenkörper	
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O	Anhydr. Salz		Gesamt- H_2O			Zur Analyse entnommen	$\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 Titer: 0.99118 cm^3	$\frac{1}{10}$ n. Jodlösung Titer: 1.0881 cm^3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ g	CaS_2O_3 g	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Mol		CaS_2O_3 Mol
				$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	CaS_2O_3											
16.	42.63	8.08	5.0	29.62	4.72	21.37	100	20 cm^3 67.2	20 cm^3 5.00	50.25	9.10	0.3062	0.0598	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq.		
17.	42.62	16.65	5.0	29.61	9.73	24.93	100	20 cm^3 54.28	5.78	45.92	13.0	0.2799	0.0854	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq. CaS_2O_3 6 aq.		
18.	20.30	30.16	5.0	14.10	17.63	23.72	125	30 cm^3 60.38	30 cm^3 7.93	39.64	14.76	0.2415	0.0970	CaS_2O_3 6 aq.		

19.	10.16	30.53	10.0	7.05	17.82	25.82	4.1047	250	50 cm ³ 45.55	50 cm ³ 11.78	19.51	23.78	0.1213	0.1563	CaS ₂ O ₃ 6 aq.
20.	42.59	29.05	7.5	29.60	16.98	32.56	3.4115	100	20 cm ³ 48.45 Titer: 0.9921	40 cm ³ 12.23	42.93	13.83	0.2616	0.0909	CaS ₂ O ₃ 6 aq.
21.	58.50	4.01	7.5	40.65	2.34	26.82	10.1787	250	40 cm ³ 117.35	40 cm ³ 4.20	54.03	4.27	0.3293	0.0281	Ca(NO ₃) ₂ 4 aq.
22.	15.00	30.00	7.0	10.42	17.54	24.04	7.6537	250	40 cm ³ 75.90	40 cm ³ 12.63	32.01	17.09	0.1950	0.1122	CaS ₂ O ₃ 6 aq.
23.	5.00	30.04	10.0	3.47	17.56	24.01	6.7245	125	20 cm ³ 53.32	20 cm ³ 19.38	8.15	29.85	0.0497	0.1961	CaS ₂ O ₃ 6 aq.
24.	—	40.00	15.0	—	23.38	31.62	6.3192	100	20 cm ³ 85.70	20 cm ³ CaSO ₄ 0.5780	—	34.69 34.67	—	0.2279 0.2278	CaS ₂ O ₃ 6 aq.

Tabelle IV.

System: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : \text{CaS}_2\text{O}_3$ bei 25°C .

Versuchsnummer	Eingewogen						Aufgefüllt auf cm^3	$n \text{ cm}^3$ geben		In 100 Teilen Lösung sind				Bodenkörper	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O	Anhydr. Salz		Gesamt- H_2O		Zur Analyse entnommen	Na_2SO_4 g	$\frac{1}{10}$ m. KMnO_4 Titer: 0.99118 cm^3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ g	CaS_2O_3 g	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Mol		CaS_2O_3 Mol
				$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	CaS_2O_3										
25.	34.08	8.50	5.1	21.71	4.97	21.00	5.0352	100	40 cm^3 0.5653	40 cm^3 49.20	31.24	18.43	0.1976	0.1211	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.
26.	34.10	16.22	5.00	21.73	9.25	24.34	6.8289	250	80 cm^3 0.5929	80 cm^3 58.90	30.19	20.33	0.1909	0.1336	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. CaS_2O_3 6 aq.
27.	20.02	30.43	10.0	12.76	17.78	29.91	4.8266	100	40 cm^3 0.4453	40 cm^3 54.8	15.67	21.41	0.1624	0.1406	CaS_2O_3 6 aq.

28.	10·20	30·21	10·1	6·49	17·66	26·36	5·2246	125	40 cm ³ 0·2755	40 cm ³ 55·8	18·34	25·18	0·1160	0·1654	CaS ₂ O ₃ 6 aq.
29.	34·52	29·02	15·5	21·99	16·96	40·09	3·5465	100	40 cm ³ 0·3572	40 cm ³ 38·9 Titer: 0·9921	28·03	21·19	0·1773	0·1391	CaS ₂ O ₃ 6 aq.
30.	34·50	30·00	15·0	21·98	17·54	39·98	7·5262	250	80 cm ³ 0·6110	80 cm ³ 67·50	28·24	21·14	0·1785	0·1389	CaS ₂ O ₃ 6 aq.
31.	33·93	3·80	5·0	21·62	2·22	18·89	4·7225	100	60 cm ³ 0·8920	60 cm ³ 43·6	35·04	11·61	0·2216	0·0763	Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq.
32.	4·60	33·60	10·0	2·93	19·63	25·64	6·1822	100	60 cm ³ 0·3080	60 cm ³ 146·0	9·24	29·69	0·0584	0·1950	CaS ₂ O ₃ 6 aq.

Tabelle V.
System: $\text{NaNO}_3 : \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei 9°C .

Versuchsnummer	Eingewogen						Zur Analyse entnommen	Aufgefüllt auf cm^3	n cm^3 geben		In 100 Teilen Lösung sind				Bodenkörper
	NaNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H_2O	Anhydr. Salz		Gesamt- H_2O									
				NaNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$										
1.	2.50	44.00	6.0	2.50	30.58	19.42	5.9311	50	20 cm^3 0.1886	20 cm^3 138.50	9.51	47.51	0.0559	0.2896	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq.
2.	10.00	44.00	6.0	10.00	30.58	19.42	9.9180	250	50 cm^3 0.2082	50 cm^3 112.33	12.56	46.08	0.0739	0.2808	NaNO_3 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq.
3.	25.00	7.00	20.00	25.00	4.86	22.14	6.8453	125	40 cm^3 0.6271	40 cm^3 31.65	34.26	11.76	0.2015	0.0716	NaNO_3
4.	25.00	15.00	15.0	25.00	10.42	19.58	5.9353	50	20 cm^3 0.4625	20 cm^3 77.8	23.32	26.67	0.1372	0.1623	NaNO_3

Tabelle VI.
System: $\text{NaNO}_3 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei 9°C .

Versuchsnummer	Eingewogen						Aufgefüllt auf cm^3	$n \text{ cm}^3$ geben		In 100 Teilen Lösung sind				Bodenkörper	
	NaNO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	H_2O	Anhydr. Salz		Gesamt H_2O		Zur Analyse entnommen	Na_2SO_4 g	$\frac{1}{10}$ normale Jod-Lösung Titer: 1.0881 cm^3	NaNO_3 g	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ g	NaNO_3 Mol		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Mol
				NaNO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$										
5.	3.00	35.00	15.0	3.00	22.30	27.70	8.1869	100	20 cm^3 0.5692	22 cm^3 33.07	4.22	34.77	0.0248	0.2200	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.
6.	20.00	35.00	15.0	20.00	22.30	27.70	7.9528	100	20 cm^3 0.6310	20 cm^3 21.62	22.32	23.40	0.1313	0.1480	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. NaNO_3
7.	25.00	7.50	20.0	25.00	4.78	22.72	8.5409	250	50 cm^3 0.6636	50 cm^3 12.45	33.31	12.26	0.1959	0.0775	NaNO_3
8.	25.00	15.00	15.0	25.00	9.56	20.44	9.2247	250	50 cm^3 0.7401	50 cm^3 25.1	22.83	23.42	0.1343	0.1481	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. NaNO_3

Tabelle VII.

System: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CaS}_2\text{O}_3$ bei 9°C .

Versuchsnummer	Eingewogen						Zur Analyse ent- nommen	Aufgefüllt auf cm	n cm ³ geben		In 100 Teilen Lösung sind				Bodenkörper
	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	CaS ₂ O ₃ ·6H ₂ O	H ₂ O	Anhydr. Salz		Gesamt-H ₂ O			1/10 n. KMnO ₄ Titer: 0.99118 cm ³	1/10 n. Jodlösung Titer: 1.05966 cm ³	Ca(NO ₃) ₂ g	CaS ₂ O ₃ g	Ca(NO ₃) ₂ Mol	CaS ₂ O ₃ Mol	
				Ca(NO ₃) ₂	CaS ₂ O ₃										
9.	—	33.22	15.0	—	19.42	28.80	8.8424	250	50 cm ³ 68.85	50 cm ³ 0.4635	—	29.37 29.30	—	0.1930 0.1925	CaS ₂ O ₃ 6 aq.
10.	40.00	4.07	10.0	27.80	2.38	23.89	7.2312	125	20 cm ³ 73.80	40 cm ³ 7.83	46.02	5.46	0.2805	0.0359	Ca(NO ₃) ₂ 4 aq.
11.	35.11	20.05	10.0	24.40	11.71	29.05	6.7333	100	20 cm ³ 87.74	20 cm ³ 5.68	45.68	6.81	0.2784	0.0355	Ca(NO ₃) ₂ 4 aq. CaS ₂ O ₃ 6 aq.
12.	12.05	30.01	10.0	8.36	17.54	26.17	9.0788	250	50 cm ³ 93.25	50 cm ³ 14.48	27.92	10.46	0.1701	0.0687	CaS ₂ O ₃ 6 aq.
13.	4.07	30.11	10.0	2.83	17.60	23.75	8.6153	250	50 cm ³ 74.30	50 cm ³ 24.36	10.49	22.81	0.0639	0.1498	CaS ₂ O ₃ 6 aq.

Tabelle VIII.

System: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : \text{CaS}_2\text{O}_3$ bei 9°C .

Versuchsnummer	Eingewogen						g	Aufgefüllt auf cm^3	n cm^3 geben		In 100 Teilen Lösung sind				Bodenkörper	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O	Anhydr. Salz		Gesamt- H_2O			Zur Analyse entnommen	Na_2SO_4 8	$\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 Titer cm^3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 8	CaS_2O_3 8	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Mol		CaS_2O_3 Mol
14.	4·23	30·09	10·0	2·69	17·59	23·96	8·3169	100	50 cm^3 0·4123	50 cm^3 124·80	11·04	22·64	0·0698	0·1487	CaS_2O_3 6 aq.	
15.	30·04	25·13	15·0	19·14	14·69	36·34	8·9236	100	50 cm^3 0·0106	50 cm^3 93·70	25·21	15·84	0·1594	0·1041	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. CaS_2O_3 6 aq.	
16.	30·22	3·05	8·0	19·25	1·78	20·24	5·5262	50	20 cm^3 0·6158	20 cm^3 22·55	31·01	7·70	0·1961	0·0506	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.	

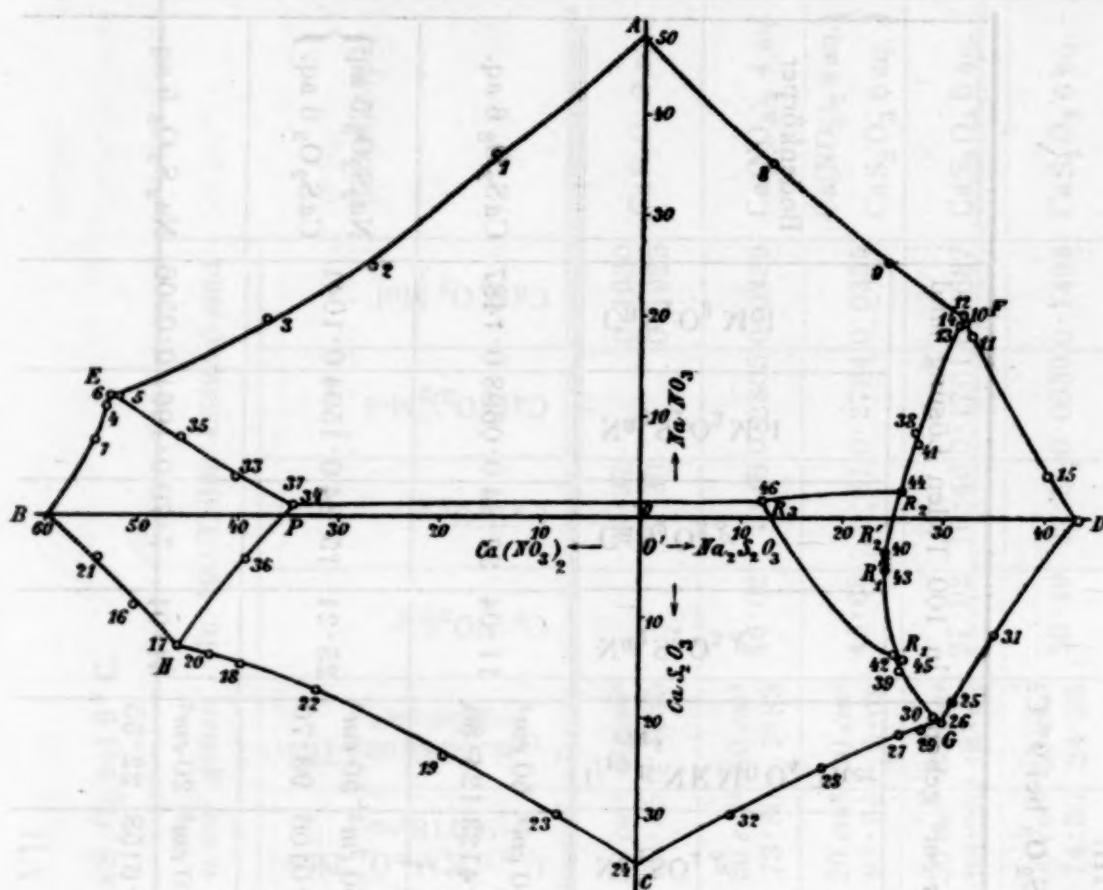


Fig. 1 bei 25°.

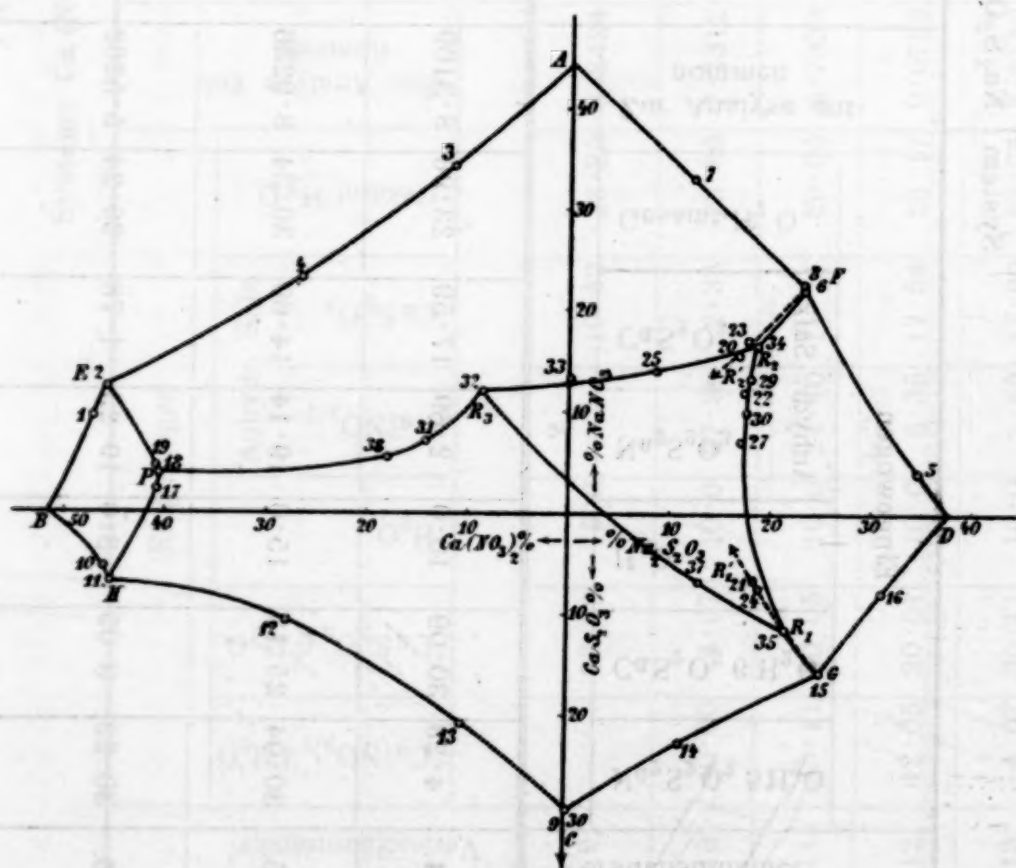


Fig. 2 bei 9°.

Punkt *A* entspricht Sättigung an NaNO_3

» *B* » » » $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{aq}$

» *C* » » » $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{aq}$

» *D* » » » $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{aq}$

Punkt *E* entspricht gleichzeitig Sättigung an $\text{NaNO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{aq}$.

Punkt *H* entspricht gleichzeitig Sättigung an $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{aq} + \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{aq}$.

Punkt *F* entspricht gleichzeitig Sättigung an $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{aq}$.

Punkt *G* entspricht gleichzeitig Sättigung an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{aq} + \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{aq}$.

In Fig. 1, beziehungsweise 2.

Die nachstehenden Kurven haben folgende Bedeutung:

<i>AE</i>	Sättig. an	NaNO_3	{ bei steig. Zusatz }	von	{ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
<i>AF</i>	» »				
<i>BE</i>	» »	CaNO_3	{ » » » }	»	{ NaNO_3 CaS_2O_3
<i>BH</i>	» »				
		4 aq			
<i>CH</i>	» »	CaS_2O_3	{ » » » }	»	{ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
<i>CG</i>	» »				
		6 aq			
<i>DG</i>	» »	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	{ » » » }	»	{ CaS_2O_3 NaNO_3
<i>DF</i>	» »				
		5 aq			

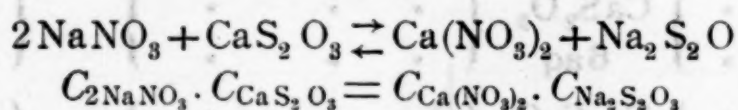
Wir sehen aus dem Verlauf der Löslichkeitskurven, daß bei beiden Versuchstemperaturen keinerlei neue Bodenkörper auftreten können, da wir bei den Kombinationen von je zwei gleichionigen Salzen nur je einen Punkt vollständiger Sättigung an zwei Salzen, also je einen univarianten Gleichgewichtspunkt beobachteten.

In allen Fällen wird durch steigenden Zusatz des zweiten gleichionigen Salzes gemäß dem Noy'schen Gesetz die Löslichkeit des Bodenkörpers herabgesetzt. Es ist also auch nicht in der Lösung Bildung eines Doppelsalzes zu vermuten, wie dies beispielsweise beim System $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ der Fall ist. Wenn wir die Verschiedenheit der Löslichkeit mit der Temperatur ins Auge fassen, so sehen wir, daß mit steigender Temperatur die Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaS_2O_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

gleichmäßig zunimmt, während die Löslichkeit von NaNO_3 in geringerem Maße zunimmt. Im Sinne der Löslichkeitsverschiebung der reinen Salze mit der Temperatur erfolgt auch die Löslichkeitsverschiedenheit bei gleichzeitiger Sättigung an zwei gleichionigen Salzen.

Gehen wir zu Systemen mit drei Salzen in Lösung über Systeme, bei denen drei Salze als Bodenkörper vorliegen, stellen, da vier Bestandteile und Phasen vorliegen, univariante Gleichgewichte dar. Demgemäß gibt es für jede Temperatur nur eine bestimmte Konzentration der mit drei Salzen im Gleichgewicht befindlichen Lösung.

Soll die Lösung gleichzeitig an allen vier Salzen gesättigt sein, so wird, da eine Phase mehr vorliegt, ein nonvariantes Gleichgewicht vorliegen, d. h. es gibt nur eine Temperatur, bei der alle vier Salze als Bodenkörper vorliegen können, und ist bei dieser Temperatur die Konzentration der Lösung eine ganz bestimmte. Dies wird der Fall sein bei derjenigen Temperatur, bei welcher die Konzentrationsprodukte gleich sind, d. h. bei welcher für das reziproke Salzpaar



ist.

Bei allen anderen Temperaturen wird sich eines der beiden Systeme in das reziproke umwandeln, u. zw. wird dasjenige mit dem größeren Konzentrationsprodukt dem andern gegenüber sich instabil zeigen.

In unserem Falle ist:

$$C_{2\text{NaNO}_3} \cdot C_{\text{CaS}_2\text{O}_3} < C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$$

$$25^\circ \frac{47.5}{170} \times \frac{34.6}{175} < \frac{43.5}{158} \times \frac{59.2}{164}$$

$$9^\circ \frac{45.0}{170} \times \frac{29}{175} < \frac{38}{158} \times \frac{53.5}{164}$$

Es können also bei keiner der beiden Versuchstemperaturen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nebeneinander koexistieren. Es sind daher bei beiden Temperaturen nur Lösungen existenzfähig, die mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oder $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ gesättigt sind.

Es gibt daher nur die beiden folgenden zwei Kombinationen, bei denen drei Salze als Bodenkörper vorliegen:

I. NaNO_3 , CaS_2O_3 und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

II. NaNO_3 , CaS_2O_3 » $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Zu den beiden Lösungen, die an den in sub I und II genannten Kombinationen enthaltenen Salzen gesättigt sind, können wir auf je zweierlei Wegen gelangen:

A. Zu Punkt I, indem wir

- a) zu der dem Punkt *E* entsprechenden, an NaNO_3 und CaNO_3 gesättigten Lösung CaS_2O_3 oder
- b) zu der dem Punkt *H* entsprechenden, an $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und CaS_2O_3 gesättigten Lösung NaNO_3 in steigender Menge zugeben, bis auch das dritte Salz am Boden liegt und die Konzentration der Lösung sich dementsprechend nicht weiter ändert.

2. Zu Punkt II, indem wir

- a) zu der dem Punkt *F* entsprechenden, an NaNO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gesättigten Lösung CaS_2O_3 oder
- b) zu der dem Punkt *G* entsprechenden an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und CaS_2O_3 gesättigten Lösung NaNO_3 in steigender Menge zugeben, bis je das dritte Salz am Boden liegt und demgemäß eine weitere Konzentrationsänderung der Lösung nicht mehr eintritt.

Wir wollen zunächst die experimentellen Daten bei 9° besprechen, die in Tabelle IX, p. 1094 bis 1099, wiedergegeben und in Fig. 2 graphisch nach der Meyerhoffer-van 't Hoff'schen Methode dargestellt sind.

Bei der Realisierung der an NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und Calciumthiosulfat gesättigten Punkte haben wir ganz normale Verhältnisse vorgefunden. Ausgehend von dem an $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und NaNO_3 gesättigten Punkte *E* durch stetigen Zusatz von Calciumthiosulfat, kommt man von dem an den zwei erstgenannten Salzen gesättigten Punkte zu demselben an den drei Salzen gesättigten Punkt *P*, wie wenn man von dem an $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und CaS_2O_3 gesättigten Punkt *H* ausgeht bei steigendem Zusatz

Tabelle

Systeme:

a) Stabile

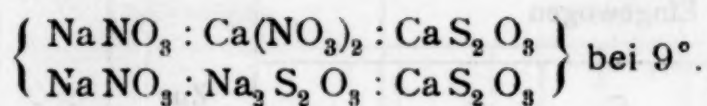
Nr.	Eingewogen					Zur Analyse ent- nommen Gramm	Auf- gefüllt auf cm ³
	NaNO ₃	CaNO ₃ 4 H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₃ 5 H ₂ O	Ca ₂ S ₂ O ₃ 6 H ₂ O	H ₂ O		
17	5·10	34·12	—	10·29	11·0	10·3635	250
18	Sättigung an NaNO ₃ , Ca(NO ₃) ₂ 4 aq. und CaS ₂ O ₃ 6 aq.					7·4247	250
19	21·30	33·01	—	10·0	10·0	7·7452	100
22	13·01	—	20·01	13·35	20·0	4·7238	125
25	24·47	—	13·50	18·97	20·0	5·4111	50
27 anal. 22	Je 13·0 g NaNO ₃ mit steig. Zusatz an diesem Salz				20·0	8·8505	125
29	Je 20 g Na ₂ S ₂ O ₃ mit steig. Zusatz an diesem Salz						
	Je 13·0 g CaS ₂ O ₃ 6 H ₂ O mit steig. Zusatz an diesem Salz				15·0	3·6137	125

1 Abscheidung des Tripelsalzes beim Impfen.

2 " " " von selbst.

3 Keine Abscheidung des Tripelsalzes trotz Impfens.

IX.



Systeme.

n cm ³ geben, bzw. verbrauchen			In 100 Teilen Lösung sind				Bodenkörper
Na ₂ SO ₄	$\frac{n}{10}$ KMnO ₄ - Lösung	$\frac{n}{10}$ J-Lösung	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	CaS ₂ O ₃	
g	cm ³ vom Titer		g				
50 cm ³ 0·1605	50 cm ³ 123·7 Titer 0·98628	50 cm ³ 10·00 Titer 0·95558	9·27	40·75	—	7·02	Ca(NO ₃) ₂ 4 aq. CaS ₂ O ₃ 6 aq.
50 cm ³ 0·1457	50 cm ³ 90·03 Titer 0·98685	50 cm ³ 8·05 Titer 0·9432	11·74	40·72	—	7·79	NaNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ 4 aq. CaS ₂ O ₃ 6 aq.
20 cm ³ 0·1522	20 cm ³ 92·82 Titer 0·98628	20 cm ³ 7·62 Titer 0·95558	11·76	40·83	—	7·17	NaNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ 4 aq.
50 cm ³ 0·6183	50 cm ³ 21·50 Titer 0·98628	50 cm ³ 32·70 Titer 0·95558	20·56	—	17·30	8·54	Tripelsalz Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq. ¹
10 cm ³ 0·3283	10 cm ³ 18·80 Titer 0·98628	10 cm ³ 15·90 Titer 0·94744	27·19	—	8·48	13·04	NaNO ₃ Tripelsalz ¹
50 cm ³ 0·1327	50 cm ³ 57·90 Titer 0·98685	50 cm ³ 67·54 Titer 0·99525	19·71	—	17·29	12·28	Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq. Tripelsalz ²
50 cm ³ 0·5050	50 cm ³ 17·00 Titer 0·98626	50 cm ³ 25·10 Titer 0·99525	22·28	—	18·17	8·83	Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq. Tripelsalz ¹

Nr.	Eingewogen					Zur Analyse ent- nommen Gramm	Auf- gefüllt auf cm^3
	NaNO_3	$\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O		
30	Lösung von Versuch 22 mit Tripelsalz gesättigt					2·2535	50
31	35%ige Lösung von CaNO_3 gesätt. mit NaNO_3 und $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$					10·0169	250
32	15%ige Lösung von CaNO_3 gesätt. mit NaNO_3 und $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$					9·1469	250
33	5%ige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gesätt. mit NaNO_3 und $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$					7·5552	125
34 analog 23 ¹	6·05	—	12·10	1·62	5·0	5·9185	125
35 analog 24 ¹	1·63	—	12·32	9·70	6·0	4·4423	125
37	Primär Sättigung an Tripelsalz, dann an CaS_2O_3					4·0849	125

¹ Abscheidung des Tripelsalzes beim Impfen.

² » » » » von selbst.

$n \text{ cm}^3$ geben, bezw. verbrauchen			In 100 Teilen Lösung sind				Bodenkörper
Na_2SO_4	$\frac{n}{10}$ KMnO_4 - Lösung	$\frac{n}{10}$ J-Lösung	NaNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	CaS_2O_3	
g	cm^3 vom Titer		g				
20 cm^3 0·2901	20 cm^3 12·70 Titer 0·98685	20 cm^3 Titer 0·99525	18·54	—	17·57	8·41	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. Tripelsalz ¹
50 cm^3 0·3853	50 cm^3 77·40 Titer 0·98685	50 cm^3 22·00 Titer 0·95383	23·02	14·10	—	15·95	NaNO_3 CaS_2O_3 6 aq. ³
50 cm^3 0·4265	50 cm^3 57·08 Titer 0·98685	50 cm^3 Titer 0·95383	27·90	8·59	—	15·48	NaNO_3 CaS_2O_3 6 aq. Tripelsalz ¹
50 cm^3 0·8008	50 cm^3 73·35 Titer 0·98685	50 cm_g 38·25 Titer 0·95383	31·71	—	0·06	18·23	NaNO_3 Tripelsalz ²
50 cm^3 0·8571	50 cm^3 20·87 Titer 0·98685	50 cm^3 40·35 Titer 0·94382	23·36	—	18·57	6·62	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. NaNO_3 Tripelsalz ¹
50 cm^3 0·4255	50 cm^3 39·50 Titer 0·98685	50 cm^3 46·28 Titer 0·94382	5·49	—	21·55	16·70	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. CaS_2O_3 6 aq. Tripelsalz ¹
50 cm^3 0·3291	50 cm^3 36·60 Titer 0·99228	50 cm^3 32·98 Titer 0·95216	10·16	—	12·98	16·78	CaS_2O_3 6 aq. Tripelsalz ²

³ Keine Abscheidung des Tripelsalzes trotz Impfens.

⁴ Hier wurde, nachdem durch Impfen Tripelsalz sich abgeschieden hatte, noch Tripelsalz als Bodenkörper zugegeben.

Nr.	Eingewogen					Zur Analyse ent- nommen Gramm	Auf- gefüllt auf cm^3
	NaNO_3	$\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O		
	g						
38	500/0ige Lösung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ gesätt. mit NaNO_3 und $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$					9·6893	250

b) Instabile

20	12·24	—	19·11	5·19	15·0	10·2009	250
21	5·01	—	22·15	14·29	15·0	8·5633	100
23	12·01	—	24·32	3·29	10·0	9·0692	250
24	3·26	—	24·65	19·39	10·0	9·7209	250

$n \text{ cm}^3$ geben, bezw. verbrauchen			In 100 Teilen Lösung sind				Bodenkörper
Na_2SO_4	$\frac{n}{10}$ KMnO_4 - Lösung	$\frac{n}{10}$ J-Lösung	NaNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	CaS_2O_3	
g	cm^3 vom Titer		g				
50 cm^3 0.3180	50 cm^3 79.63 Titer 0.98685	50 cm^3 18.93 Titer 0.9435	19.64	18.16	—	14.04	NaNO_3 CaS_2O_3 6 aq. ³

Punkte.

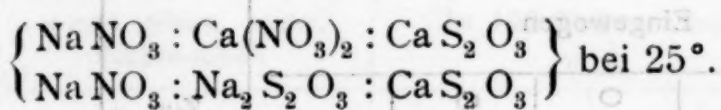
50 cm^3 0.7048	50 cm^3 20.20 Titer 0.98628	50 cm^3 33.05 Titer 0.95558	23.31	—	16.77	7.43	NaNO_3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.
20 cm^3 0.4283	20 cm^3 37.90 Titer 0.98628	20 cm^3 40.40 Titer 0.95558	10.16	—	18.41	16.61	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. CaS_2O_3 6 aq.
50 cm^3 0.6550	50 cm^3 16.20 Titer 0.98628	50 cm^3 29.96 Titer 0.94744	24.10	—	17.78	6.71	NaNO_3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.
50 cm^3 0.4948	50 cm^3 44.90 Titer 0.98628	50 cm^3 47.80 Titer 0.95558	10.20	—	18.84	17.34	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 6 aq.

Tabelle

Systeme:

Nr.	Eingewogen					Zur Analyse ent- nommen Gramm	Auf- gefüllt auf cm^3
	$NaNO_3$	$Ca(NO_3)_4H_2O$	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	$Ca_2S_2O_3 \cdot 6H_2O$	H_2O		
33	5·31	35·78	—	17·17	5·0	9·8269	100
34	15·17	40·09	—	20·01	10·0	10·0455	250
35	16·63	40·09	—	5·13	8·0	10·4592	250
36	5·15	35·23	—	20·98	5·0	5·6741	125
37	15·25	40·04	—	21·03	10·0	7·2282	100
38	12·22	—	28·40	5·44	7·0	10·9469	125

X.



n cm ³ geben, bezw. verbrauchen			In 100 Teilen Lösung sind				Bodenkörper
Na ₂ SO ₄	$\frac{n}{10}$ KMnO ₄ - Lösung	$\frac{n}{10}$ J-Lösung	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	CaS ₂ O ₃	
g	cm ³ vom Titer		g				
20 cm ³ 0·2460	20 cm ³ 129·60 Titer 0·98628	20 cm ³ 14·90 Titer 0·95558	14·98	40·37	—	11·08	NaNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ 4 aq.
50 cm ³ 0·2350	50 cm ³ 120·60 Titer 0·98628	50 cm ³ 17·96 Titer 0·95558	14·00	34·58	—	13·01	NaNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ 4 aq. CaS ₂ O ₃ 6 aq.
50 cm ³ 0·2225	50 cm ³ 131·86 Titer 0·98628	50 cm ³ 7·00 Titer 0·94744	12·73	45·83	—	4·83	NaNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ 4 aq.
50 cm ³ 0·1668	50 cm ³ 149·35 Titer 0·98628	50 cm ³ 20·45 Titer 0·94744	8·80	39·26	—	13·00	Ca(NO ₃) ₂ 4 aq. CaS ₂ O ₃ 6 aq.
20 cm ³ 0·1742	20 cm ³ 87·35 Titer 0·98628	20 cm ³ 13·25 Titer 0·94744	14·42	34·67	—	13·23	Ca(NO ₃) ₂ 4 aq. CaS ₂ O ₃ 6 aq. NaNO ₃
20 cm ³ 0·6941	20 cm ³ 22·50 Titer 0·98628	20 cm ³ 43·15 Titer 0·95558	18·15	—	27·23	9·64	NaNO ₃ Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq.

Nr.	Eingewogen					Zur Analyse ent- nommen Gramm	Auf- gefüllt auf cm^3
	NaNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O		
39	4·35	—	28·64	21·31	7·0	9·7800	100
40	15·02	—	29·90	22·74	10·0	13·8364	125
43	18·36	—	30·33	25·28	10·0	9·4619	100
42	4·42	—	30·35	23·18	5·0	10·4962	125
41	16·69	—	30·13	5·14	7·0	10·3707	100
44 ¹	15·0	—	30·0	10·0	7·0	6·9919	125
45 ¹	6·0	—	30·0	25·0	9·0	3·4339	125
46	400/0ige Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gesätt. mit Trippelsalz, NaNO_3 und $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$					4·0189	100

¹ Gleichzeitig Sättigung mit Trippelsalz.

n cm ³ geben, bzw. verbrauchen			In 100 Teilen Lösung sind				Bodenkörper
Na ₂ SO ₄	$\frac{n}{10}$ KMnO ₄ - Lösung	$\frac{n}{10}$ J-Lösung	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	CaS ₂ O ₃	
g	cm ³ vom Titer		g				
20 cm ³ 0·5663	20 cm ³ 57·95 Titer 0·98628	20 cm ³ 63·30 Titer 0·95558	6·88	—	25·83	22·24	CaS ₂ O ₃ 6 aq. Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq.
20 cm ³ 0·7615	20 cm ³ 54·90 Titer 0·98628	20 cm ³ 63·90 Titer 0·95558	15·03	—	24·31	18·61	Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq. Tripelsalz
20 cm ³ 0·6397	20 cm ³ 48·20 Titer 0·98628	20 cm ³ 56·12 Titer 0·94744	14·02	—	24·59	19·12	Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq. Tripelsalz
20 cm ³ 0·5140	20 cm ³ 51·65 Titer 0·98628	20 cm ³ 55·10 Titer 0·94744	9·55	—	25·19	23·09	CaS ₂ O ₃ 6 aq. Tripelsalz
20 cm ³ 0·8028	20 cm ³ 25·50 Titer 0·98628	20 cm ³ 51·35 Titer 0·94744	16·73	—	27·52	9·23	NaNO ₃ Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq.
20 cm ³ 0·4108	20 cm ³ 19·70 Titer 0·99228	20 cm ³ 29·45 Titer 0·95098	16·22	—	25·79	13·30	NaNO ₃ Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq. Tripelsalz
50 cm ³ 0·4109	50 cm ³ 38·52 Titer 0·99228	50 cm ³ 44·50 Titer 0·95098	7·05	—	26·74	21·18	Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq. CaS ₂ O ₃ 6 aq. Tripelsalz
20 cm ³ 0·2382	20 cm ³ 22·40 Titer 0·99228	20 cm ³ 18·0 Titer 0·95098	22·64	—	11·93	21·05	NaNO ₃ CaS ₂ O ₃ 6 aq. Tripelsalz

von NaNO_3 über den Punkt 17. Anders liegen die Verhältnisse bei den Versuchen der Auffindung des an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CaS_2O_3 und NaNO_3 gesättigten Punktes. Sowohl beim Ausgehen von Punkt F (Sättigung an NaNO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.) bei Zusatz von CaS_2O_3 als auch durch Zusatz von NaNO_3 zu einer dem Punkt G entsprechenden Lösung (Sättigung an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. und CaS_2O_3 6 aq.) lassen sich die Löslichkeitskurven, die je zwei Salzen bei Zusatz des dritten entsprechen, nur bis zu Punkt R'_2 beziehungsweise R'_1 realisieren.

Bei weiter steigendem Zusatz des dritten Salzes gelingt es nicht, zu identischen an den obgenannten drei Stoffen gesättigten Lösungen, Punkt II, zu gelangen, sondern es tritt ein neuer Bodenkörper auf in Form seidenglänzender Schüppchen. Es stellte sich heraus, daß schon einzelne Punkte der Kurve GR'_1 und FR'_2 instabil waren und, mit dem neuen Bodenkörper geimpft, denselben ausscheiden.

So konnten dadurch, daß das Tripelsalz in reinem Zustande hergestellt wurde¹ und als Bodenkörper zur Lösung zugesetzt wurde, zwei neue monovariante Gleichgewichte realisiert werden:

R_1 Sättigung an Tripelsalz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. und CaS_2O_3 6 aq.
 R_2 » » » $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. NaNO_3 .

Lösungen, bei denen Tripelsalz neben $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ als Bodenkörper vorliegt, entsprechen der Kurve $R_1 R_2$, auf welcher mehrere Punkte realisiert wurden. Notwendigerweise muß auch ein monovarianter Sättigungspunkt zwischen NaNO_3 , Tripelsalz und CaS_2O_3 existieren.

Zu diesen Punkten suchten wir zu kommen, indem wir, von Punkt P ausgehend, Lösungen, mit NaNO_3 und CaS_2O_3 gesättigt und mit sinkendem Zusatz an $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, mit Tripelsalz impften, bis eine Abscheidung von Tripelsalz eintrat.

Man erhält so die Kurve PR_3 , die Sättigung an NaNO_3 und CaS_2O_3 entspricht. Der Endpunkt R_3 entspricht gleichzeitiger Sättigung auch an Doppelsalz, indem bei diesem Punkt

¹ Über die Zusammensetzung und Herstellung weiter unten, um den Gedankengang nicht zu stören!

bei Lösungen dieser Kurve, von P ausgehend, zum erstenmal Doppelsalz neben beiden anderen Salzen als Bodenkörper vorlag. Zur Abgrenzung des Tripelsalzfeldes haben wir noch einige Punkte, die Sättigung an Tripelsalz und NaNO_3 (Kurve $R_3 R_2$), und Sättigung an Doppelsalz und $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 6 aq. (Kurve $R_3 R_1$) entsprechen, realisiert, so daß bei 9° folgende Existenzfelder genügend abgegrenzt erscheinen:

$EBHP$	Sättigungsfläche an $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq.
$EPR_3 R_2 FA$	» NaNO_3
$FR_2 R_1 GD$	» $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.
$GCHPR_3 R_1$	» CaS_2O_3 6 aq.
$R_3 R_2 R_1$	» Tripelsalz.

Das Tripelsalz.

Die Darstellung des Tripelsalzes in reinem Zustand erfolgte in der Weise, daß Lösungen hergestellt wurden, die innerhalb des Feldes $R_3 R_2 R_1$ lagen, die natürlich leicht zu realisieren waren, bevor noch die Grenzen des Feldes genau unter Verwendung des Tripelsalzes festgesetzt wurden.

Die Analysen des Tripelsalzes verschiedener Provenienz sind in beifolgender Tabelle XI mitgeteilt.

Zunächst war der Bodenkörper des als Punkt 25 der Tabelle IX und Fig. 2 bezeichneten Versuches auf Tonscherben getrocknet und analysiert worden. Das Molekularverhältnis ergibt sich zu $\text{Ca}_1 \text{Na}_4 (\text{S}_2\text{O}_3)_2 (\text{NO}_3)_{2,5} (\text{H}_2\text{O})_{11}$. Da die Lösung des Punktes 25 der gleichzeitigen Sättigung an Doppelsalz und Natriumnitrat entsprach, war zu vermuten, daß der Bodenkörper ein Gemisch von Doppelsalz und Natriumnitrat darstellt, worauf der relativ hohe Gehalt an Natrium und NO_3 hindeutet. Die nächste Analyse wurde mit einem Bodenkörper der Lösung 22, Tabelle IX und Fig. 2, vorgenommen.

Der Punkt liegt noch innerhalb des Tripelsalzfeldes gerade an der Kurve $R_1 R_2$, so daß jedenfalls nur Tripelsalz als Bodenkörper vorliegen dürfte, aber gerade Sättigung an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eingetreten ist.

Nach dieser Analyse ist die molekulare Zusammensetzung $\text{Ca}_1 \text{Na}_3 (\text{S}_2\text{O}_3)_2 (\text{NO}_3)_1 (\text{H}_2\text{O})_{11}$. Da hier ein Natriumnitrat-

Tabelle
Analysen des ternären

Nummer	Provenienz des Doppel- salzes	Einwage g	Aufgefüllt zu cm^3	Davon geben $x \text{ cm}^3$			
				$\frac{n}{10}$ Jodlösung cm^3 Titer: 0·9443	$\frac{n}{10}$ KMnO_4 - Lösung cm^3 Titer: 0·98628	NaSO_4 g	$\frac{n}{2}$ HCl-Lösung Titer: 0·99140
1	Bodenkörper von Punkt 25	0·4520	50	20 cm^3 5·13	20 cm^3 5·40	20 cm^3 0·0765	—
2	Bodenkörper von Punkt 22	2·6549	125	50 cm^3 36·80	50 cm^3 37·60	50 cm^3 0·3599	—
3	Tripelsalz aus einer Punkt 22 analogen Lösung aus H_2O umkrystall. schwach getrocknet	14·8810	500	50 cm^3 46·90 Titer: 0·95216	50 cm^3 45·08 Titer: 0·99228	50 cm^3 0·4911	50 cm^3 a) 4·05 b) 4·18
4	Tripelsalz aus einer Lösung, die die Salze im Verhältnis der Zu- sammensetzung des Tripelsalzes enthält	14·3700	500	50 cm^3 48·65 Titer: 0·9470	50 cm^3 46·20 Titer: 0·99228	50 cm^3 0·4875	50 cm^3 a) 27·98 1 10 HCl Titer: 0·78135
5				20 cm^3 10·38 Titer: 0·9470	20 cm^3 9·92 Titer: 0·99228	20 cm^3 0·1040	—

XI.

Doppelsalzes.

Ergab						Ergab Indices für				
(S ₂ O ₃)	Ca	Na	NO ₃ aus der Differenz	NO ₃ aus der Destillation, nach Devarda	H ₂ O	Ca	Na	(S ₂ O ₃)	(NO ₃)	(H ₂ O)
g										
0.1358	0.02669	0.06192	0.09932	—	0.1283	1	4.044	1.819	2.406	10.70
0.9742	0.18584	0.29133	0.28282	—	0.9206	1	2.7324	1.8741	0.9839	11.05
5.00775	0.89664	1.5901	1.5225	a) 1.2449 b) 1.2849	6.0357	1	3.0912	1.9966	1.0978 Differ. a) 0.89764 b) 0.92644	14.98
5.1664	0.9189	1.5785	1.3844	1.3732	5.3274	1	2.994	2.005	0.974 Differ. 0.9661	12.90
0.55116	0.09866	1.1684	0.1486	0.14564	0.4905	1	2.9854	2.004	0.9773 aus Differ. 0.9577	11.10

überschuß nach der Lage des Punktes nicht denkbar ist (höchstens ein solcher von Natriumthiosulfat, wenn dieses als zweiter Bodenkörper vorliegt!), Natriumnitrat aber deutlich vorhanden sein muß, ist die Annahme gerechtfertigt, daß ein ternäres Doppelsalz (Tripelsalz) folgender Zusammensetzung vorliegt: $\text{CaNa}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{NO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, das durch Zusammen-treten von $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{aq.}$ mit wasserfreiem NaNO_3 entstanden sein dürfte.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß das Tripelsalz aus reinem Wasser sich bei tiefer Temperatur gut umkrystallisieren läßt, so haben wir Doppelsalz, das aus einer dem Punkt 22 analogen Lösung erhalten worden war, zur Sicherheit noch umkrystallisiert. Auf solches Salz bezieht sich die Analyse 3 obiger Tabelle. Nr. 3 entspricht einem frisch erhaltenen Präparat, das nur ganz kurze Zeit getrocknet wurde (zweifelloos noch Lösungswasser anhaftend besitzt). Bei Nr. 4 wurde das Doppelsalz durch Zusammenbringen der Salze im Verhältnis der Doppelsalze bei hoher Temperatur und Auskrystallisieren bei tiefer Temperatur als Bodenkörper erhalten und im Exsikkator ohne Schwefelsäure unter zeitweiligem Evakuieren getrocknet; Salz Nr. 5 wurde überdies noch bis zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet. Zum exakten Nachweis des Nitratgehaltes des Doppelsalzes wurde außer der bisher angewendeten Bestimmung der NO_3 aus der Differenz die direkte NO_3 -Bestimmung nach Devarda vorgenommen. Ein aliquoter Teil des eingewogenen Tripelsalzes wurde in alkalischer Lösung mit Devarda'scher Legierung reduziert und das gebildete NH_3 in $\frac{1}{2}$ -bis $\frac{1}{10}$ n. Säure aufgefangen und mit Lauge zurücktitriert. Man sieht aus den letztgenannten drei Daten, daß in allen drei Fällen das Molekularverhältnis der Komponenten: $\text{Ca} : \text{Na} : (\text{S}_2\text{O}_3) : \text{NO}_3$ praktisch das gleiche ist, 1:3:2:1, wie es der obigen Formel entspricht. Nur der Wassergehalt ist bei Nr. 3 und 4 infolge nicht genügender Trocknung zu hoch. Wir glauben also, die Existenz eines ternären Doppelsalzes, also eines Tripelsalzes $\text{CaNa}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{NO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ auf Grund unserer Versuche sichergestellt zu haben.

Es ist das Auffinden des Tripelsalzes von großer Bedeutung und von großem Interesse, weil hier der Fall vorliegt,

daß je zwei Salze bei einer bestimmten Temperatur kein binäres Doppelsalz, sondern erst die drei Salze ein Tripelsalz bilden.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei 25°. Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in Tabelle X niedergelegt und in Fig. 1 nach Meyerhoffer-van'tHoff graphisch dargestellt. Die Punktbezeichnung in dieser Figur ist, da die Bedeutung der Punkte die gleiche ist, die nämliche wie in Fig. 2, die sich auf die Verhältnisse bei 9° bezieht. Bei der Ausarbeitung der Löslichkeitsverhältnisse bei 25° unter Impfung der betreffenden Lösung mit ternärem Doppelsalz ergab sich, daß sich auch bei 25° die drei möglichen monovarianten Gleichgewichtspunkte, bei denen neben zwei andern Salzen ternäres Doppelsalz als Bodenkörper vorliegen, realisieren lassen, ebenso wie bei 9°. Die Bedeutung der einzelnen Punkte, Kurven, beziehungsweise Flächen der Fig. 1 ist nach früher Gesagtem ohne weiteres verständlich. Es entspricht Punkt

P gleichzeitiger Sättigung an NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq. und CaS_2O_3 6 aq.

R_1	»	»	»	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq., CaS_2O_3 6 aq.	} und Tripel- salz
R_2	»	»	»	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq., NaNO_3	
R_3	»	»	»	NaNO_3 , $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 6 aq.	

Die Kurven haben nachstehende Bedeutung:

EP Sättigung an NaNO_3 und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq.
 HP » » » $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq. und $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 6 aq.
 PR_3 » » » CaS_2O_3 6 aq. und NaNO_3
 R_3R_1 » » » $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 6 aq. und Tripelsalz
 R_3R_2 » » » NaNO_3 6 aq. und Tripelsalz
 R_2R_1 » » » $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. und Tripelsalz
 PR_2 » » » $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. und NaNO_3
 GR_1 » » » CaS_2O_3 6 aq. und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.

Die Flächen, die Existenzfelder der einzelnen Salze, haben die folgende Bedeutung:

$AEPFR_2$ das Existenzfeld von NaNO_3
 FR_2R_1GD » » » $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.
 PR_3R_1GCH » » » CaS_2O_3 6 aq.
 $PHEB$ » » » $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq.

Wie man sieht, ist das Existenzfeld der ternären Doppelsalze bei 25° bedeutend kleiner als bei 9° . Die Verkleinerung erfolgt hauptsächlich durch die Verschiebung der Punkte R_3 und R_2 , während die Lage des Punktes R_1 praktisch konstant bleibt. Das Existenzfeld schrumpft also mit steigender Temperatur im Punkte R_1 zusammen und erleidet nicht etwa eine solche Verschiebung, die bei höherer Temperatur zum Schnitt mit den Grenzlinien, die einer Lösung mit zwei Salzen entsprechen, führen könnte. Aus diesem Verhalten geht ohne Zweifel hervor, daß bei höherer Temperatur die drei Punkte R_3 , R_2 und R_1 in einem nonvarianten Gleichgewichtspunkt R zusammenfallen müssen, welcher der Sättigung an NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq., CaS_2O_3 6 aq. und Doppelsalz entsprechen muß und den Umwandlungspunkt des ternären Doppelsalzes in die drei Einzelsalze darstellt. Wir haben es uns nun zur Aufgabe gestellt, diesen Umwandlungspunkt festzulegen.

Bestimmung des Umwandlungspunktes.

a) Analytische Methode.

Aus unseren Versuchen geht hervor, daß bei den verwendeten Temperaturen das Tripelsalz als solches mit Wasser im Gleichgewicht sich befindet, ohne daß eine Umwandlungserrscheinung eintritt. Es läßt sich also die Abhängigkeit der Löslichkeit des Tripelsalzes als solchen von der Temperatur ermitteln. Solange Tripelsalz als Bodenkörper vorliegt, wird die Löslichkeitskurve stetig verlaufen, andererseits bei steigender Temperatur, bei welcher Zersetzung eintritt, eine Richtungsänderung aufweisen. Wir haben also bei einer Reihe von Temperaturen, 0° bis 33° (eine höhere Temperatur anzuwenden erschien bezüglich der Thiosulfatzersetzung untunlich!), die Löslichkeit des Tripelsalzes ermittelt, indem für jede Temperatur eine neue Menge des Tripelsalzes mit Wasser geschüttelt wurde und der Gehalt einer bestimmten Menge der gesättigten Lösung an ternärem Tripelsalz durch Titration mit Jodlösung aus dem Thiosulfattiter ermittelt wurde.

Folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder:

Löslichkeitskurve des reinen Tripelsalzes.

Temperatur °	Lösungs- entnahme Gramm	Mit H ₂ O verd. mit $\frac{1}{10}$ Jod-Lsg. titriert Titer: 0·9470 gebr.: cm ³ Jod	Ergibt % anhydr. Doppelsalz in der Lösung	Anmerkung
1	0·3599	8·10	42·14	Tripelsalz als Bodenkörper vorhanden
9	0·9237	21·52	43·61	
15	0·6765	16·73	46·29	
20	0·8061	21·70	50·40	
25	0·5484	16·49	56·28	
27	0·6297	19·80	58·86	
28	0·5002	16·30	60·99	Zersetzung des Tripelsalzes ersichtlich
30	1·2572	42·50	63·30	
33	1·659	51·80	58·43	

Wie man aus der in Fig. 3 gegebenen Löslichkeitskurve sieht, dürfte der erwähnte Umwandlungspunkt bei 29° liegen; d. h. unter 29° ist Tripelsalz, über 29° sind die Komponenten des Tripelsalzes als Bodenkörper vorhanden. Da sich das Tripelsalz makroskopisch leicht an den typisch seidenglänzenden Nadeln erkennen läßt, kann man das Verschwinden des Tripelsalzes bei Temperaturen von 30° aufwärts direkt mit dem Auge erkennen.

b) Thermische Methode.

Da bei hoher Temperatur, wo nicht mehr das Doppelsalz als Bodenkörper vorliegt, nur mehr wenige Punkte der Löslichkeitskurve vorliegen, man also eine gewisse Willkürlichkeit in der Bestimmung der Schnittpunkte sehen kann, haben wir noch auf anderem Wege die Temperatur des Umwandlungspunktes zu bestimmen versucht. Da anzunehmen ist, daß die Umwandlungs-

erscheinungen mit einem gewissen thermischen Effekt verbunden und sich eine solche nonvariante Umwandlung bei konstanter Temperatur vollzieht, so mußte man bei Aufnahme eines Zeitabkühlungs-, beziehungsweise Zeiterhitzungsdiagrammes einen Temperaturhaltpunkt bei der der Umwandlungstemperatur entsprechenden Temperatur beobachten.

Zu diesem Zwecke haben wir in einem Beckmanngefäß mit einem in ganze Grade geteilten Thermometer eine bei zirka 35° gesättigte Lösung von CaNO_3 , CaS_2O_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hergestellt und diese Lösung mit den drei Salzen als Bodenkörper

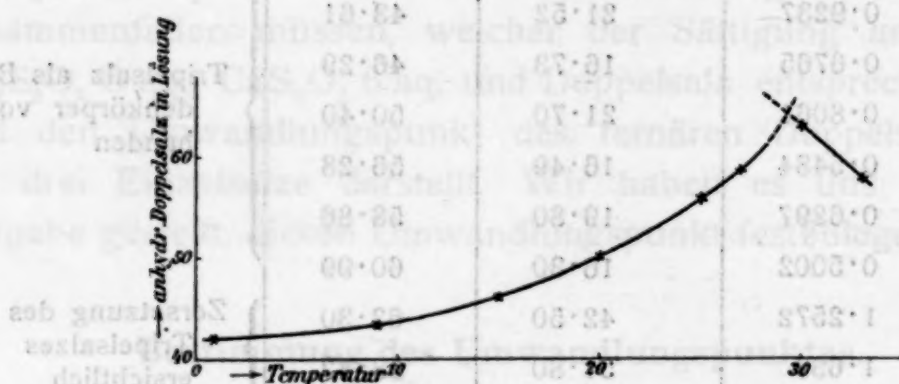


Fig. 3.

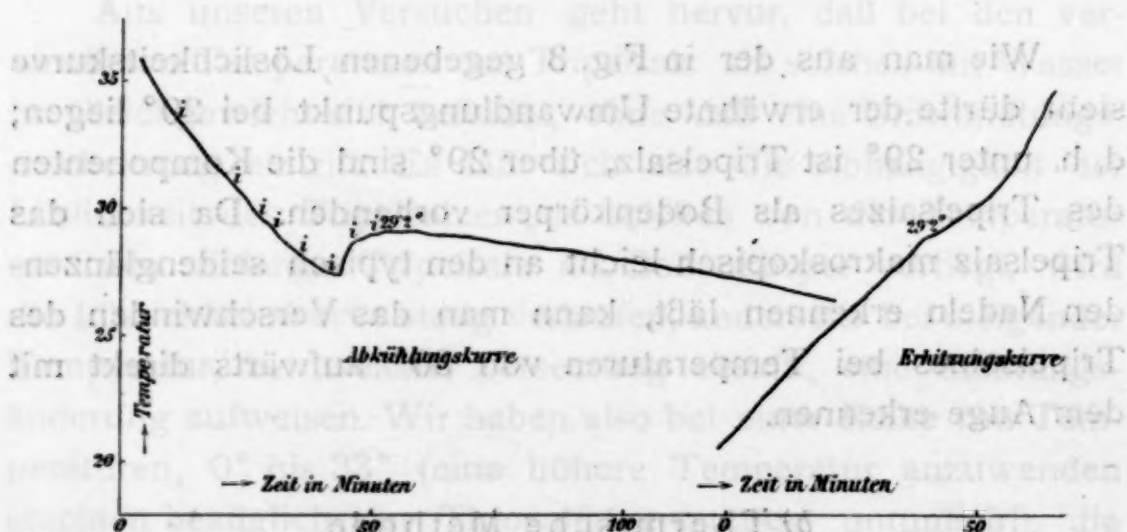
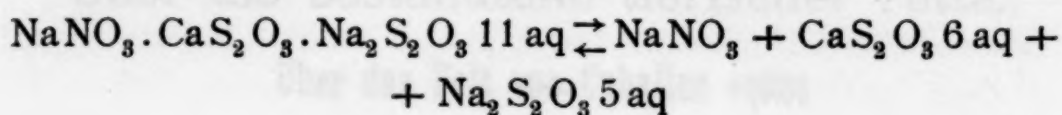


Fig. 4.

langsam abkühlen lassen, jede Minute die Temperatur abgelesen und von Zeit zu Zeit mit Doppelsalz geimpft. Aus dem Zeittemperaturdiagramm ergibt sich deutlich ein thermischer Effekt bei 29.2° , welche Temperatur also nach oben Ausgeführtem der Umwandlungstemperatur zuzuschreiben ist. Als wir das

auf Zimmertemperatur (14°) abgekühlte System langsam erhitzten, konnten wir, wie beistehende Figur es zeigt, auch auf der Erhitzungskurve einen thermischen Effekt bei der gleichen Temperatur beobachten.

Auf Grund dieser Versuche fühlen wir uns also berechtigt, als Umwandlungstemperatur des Vorganges



die Temperatur von 29.2° anzusprechen.

auf Zimmertemperatur (14°) abgekühlte System langsam er-
 hitzen, konnten wir, wie bestehende Figuren es zeigt, auch auf
 der Fehlsungskurve einen thermischen Effekt bei der gleichen
 Temperatur beobachten. Ganz anders verhält es sich bei der
 Auf Grund dieser Versuche fühlen wir uns also berechtigt,
 als Umwandlungstemperatur des Vorganges Temperatur nachstehend
 anzugeben: $\text{NaNO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 bei 29° N. bei $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ von 29° N. bis 30°
 erhöht sich das Salz in der Lösung und im festen Zustand
 die Temperatur von 29° 2' anzunehmen.



Die Umwandlungstemperatur ist ein ständiges Merkmal der
 Substanz, das sich bei jeder Umwandlung wiederholt. Es ist
 daher ein Merkmal, das die Substanz von anderen unterscheidet.
 Die Umwandlungstemperatur ist ein Merkmal, das die Substanz
 von anderen unterscheidet. Es ist daher ein Merkmal, das die
 Substanz von anderen unterscheidet.

Über die Bestandteile tierischer Fette.

Über das Fett von *Caballus equus*

von

J. Klimont, E. Meisl und K. Mayer.²

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1914.)

Die in der Literatur sich vorfindenden Daten über das Pferdefett zeigen bezüglich der Konstanten erhebliche Schwankungen.

Amthor und Zink, Kalmann, Nußberger,³ Henriques und Hansen,⁴ sowie Zink⁵ haben das Fett verschiedener Körperpartien (Kamm, Niere, Speck, Gekröse etc.) analysiert und gefunden, daß deren Konstanten untereinander wesentlich differieren. In der Tat zeigen die bisher veröffentlichten Untersuchungsergebnisse, daß die Schmelzpunkte zwischen 20 und 48° C., die Verseifungszahlen zwischen 185 und 199·5 und die Jodzahlen zwischen 54·3 und 90·7 schwanken. Die Unterschiede beruhen offenbar auf den abweichenden Mischungsverhältnissen von flüssigen und festen Fettanteilen, wie sie an den verschiedenen Körperteilen des Tieres vorkommen.

¹ Vgl. diese Sitzungsberichte, Bd. CXXI, Abt. II, 2. Februar 1912; Bd. CXXII, Abt. II, 2. Juni 1913.

² Die vorbereitende Arbeit rührt von Herrn Dr. Meisl her; die weitere Durchführung hat sodann Herr K. Mayer übernommen.

³ Ch. Centrbl., 1892, 683; Ch. Z., XVI, 922; Nußberger, Zeitschr. für anal. Chemie (1897), 269.

⁴ Henriques und Hansen, Skandin. Arch. für Physiol. Bd. 11, (1900).

⁵ Zink, Forschungsberichte über Lebensmitteluntersuchungen (1896), p. 445.

Die schwachtrocknende Eigenschaft des Fettes wurde durch K. Farnsteiner, welcher darin 9·9% an Linolsäure vorfand, befriedigend aufgeklärt.

Um die Fettelemente zu isolieren, wurden für die vorliegende Untersuchung Durchschnittsfette aller Organe, wie sie zu Speisezwecken verwendet und durch Ausschmelzen verschiedener Organe gewonnen werden, herangezogen. Sie hatten salbenartige, mehr oder weniger feste Konsistenz und enthielten manchmal feste, krystallisierte Partikelchen. Der Geruch war nicht unangenehm, der Geschmack süßlich. Von der wenig sorgfältigen Zubereitung her enthielten sie außer Fleischfasern noch andere Verunreinigungen.

Vier verschiedene, von Händlern bezogene Proben ziemlich gleichartiger Konsistenz wurden nach Entfernung der Verunreinigungen auf ihre Konstanten geprüft:

	I	II	III	IV
Dichte bei	(15° C.) 0·9461	(15° C.) 0·9373	(27° C.) 0·9148	(28° C.) 0·9184
Schmelzpunkt nach Pohl	22—38° C.	20—41° C.	29·5° C.	33° C.
Verseifungszahl	193·1	197·8	200·4	—
Jodzahl	78·1	75·6	74·9	77·7
Säurezahl	2·91	2·74	1·40	1·41
Schmelzpunkt der Fettsäuren ...	37—39° C.	37—39° C.	—	—

Diese Analysendaten zeigen manche Schwankungen und deuten darauf hin, daß in den Fettsäuren verschieden schmelzende feste Säuren vereinigt erscheinen.

Bei der weiteren Verarbeitung der Fette mußte, da dessen Beschaffenheit zu einer getrennten Untersuchung des festen und des flüssigen Anteiles zwang und sich die makroskopisch wahrnehmbaren festen Glyzeride durch gewöhnliches Absaugen von Öl nicht trennen ließen, schon beim Ausgangsmaterial durch sukzessives Ausfrierenlassen aus geeigneten Lösungsmitteln eine Absonderung des festen Anteiles vom öligen herbeigeführt werden.

Das auf dem Wasserbade verflüssigte Fett wurde mit der gleichen Menge Aceton versetzt, etwa $\frac{1}{20}$ des Volumens von letzterem an Chloroform zugefügt und die Lösung hierauf unter Eiskühlung erstarren gelassen. Nunmehr wurde unter

Einhaltung einer Temperatur von 5 bis 8° C. auf einer Saugpumpe abgesaugt. Der gelbe, talgähnliche Rückstand wurde wiederum geschmolzen und in der gleichen Weise behandelt.

Die an zunächst 1 kg Pferdefett durchgeführte, fortgesetzte Krystallisation ergab, daß dessen höchstschmelzende Bestandteile von denen anderer tierischer Fette abweichen.

1.	Krystallisation.....	Schmelzpunkt	51 bis 53·5° C.
2.	»	»	54 » 56° C.
3.	»	»	57 » 58° C.
4.	»	»	58 » 59° C.
5.	»	»	58 » 59° C.

Da die Substanzverluste bei dieser Operation die Menge des Endmaterials sehr beeinträchtigen, mußten weitere 6 kg aufgearbeitet werden, wobei nur die beiden ersten Mutterlaugen vereinigt das Material zur Untersuchung des öligen Anteiles bildeten. Die folgenden Mutterlaugen, da sie zu viel feste Anteile enthielten, wurden unberücksichtigt gelassen. Nach der dritten Krystallisation und Filtration durch einen Heißwassertrichter schied sich die vierte Krystallisation von derber Struktur und schwach gelb gefärbt ab. Der in geringer Menge vorhandene gelbe Farbstoff, zweifellos kolloiden Charakters, war nur in geringer Menge in die Mutterlauge übergegangen. Versuche zeigten, daß er sich trotz fortgesetzten Umkrystallisierens nicht entfernen ließ. Dazu kam, daß die auf dem Wasserbad geschmolzenen Krystalle eine starke und deutliche Trübung zeigten. Es wurde vergeblich versucht, das Fett durch Filtration über Knochenkohle zu reinigen. Nun wurden die in Chloroform gelösten Glyzeride in der Wärme mit gepulvertem, wasserfreiem Aluminiummagnesiumhydrosilikat, sogenannter Floridaerde, derart behandelt, daß vom Lösungsmittel zirka 2 Volumprocente dieses Silikatpulvers zugefügt wurden. Nach längerer Digestion auf dem Wasserbade wurde durch einen Heißwassertrichter filtriert. Das Filtrat war wasserklar geworden und besaß nur mehr einen fast unmerklichen gelben Stich.

Die Glyzeride, auf solche Weise gereinigt, zeigten bereits in bezug auf den Schmelzpunkt eine gewisse Konstanz,

sofern sie aus Aceton umkrystallisiert wurden (57 bis 58° C.). Die weitere Reinigung wurde dadurch bewerkstelligt, daß die Substanz nunmehr in viel warmem Äther gelöst und freiwillig auskrystallisieren gelassen wurde. Die 18. Krystallisation, die den Schmelzpunkt von 60° C. aufwies, ließ sich durch Äther nicht mehr in verschieden hoch schmelzende Fraktionen zerlegen, wie dies noch bei der 16. und 17. Fraktion der Fall war.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Schmelzpunkte der Krystallfraktionen und der aus dem Schmelzfluß der Krystalle erstarrten Glyzeride.

Nr.	Schmelzpunkt		Lösungsmittel
	der Krystalle	des Schmelzflusses	
5	53 — 56	—	Aceton und Chloroform
7	54 — 56	55 — 56	Aceton
8	54 — 57	55 — 57	Aceton und Chloroform
9	56 — 57·5	53 — 55·5	Aceton
10	56 — 58	55 — 56·5	Aceton
11	55·5 — 58	55 — 56·5	Aceton
12	55 — 58	55·5 — 56·5	Aceton und Chloroform
13	56·5 — 57·5	57	Aceton
14	57 — 58·5	57·5	Aceton
15	58 — 60	—	Äther
16	58·5 — 60	58·5 — 59·5	Äther
17	58·5 — 60	58·5 — 59·5	Äther
18	60	59·5 — 60	Äther

Die letzterhaltene Fraktion wurde zur Analyse herangezogen.

Hydrolyse mit alkoholischer Kalilauge:

I. 0·9185 g Substanz verbrauchten 6·6 cm³ KOH vom Titer: 1 cm³ KOH = 0·02735 g KOH. Verseifungszahl: 196·5, daraus berechnetes Molekulargewicht: 856·4.

II. 1·2353 g Substanz verbrauchten zur Hydrolyse 9·8 cm³ KOH vom Titer: 1 cm³ KOH = 0·02735 g KOH. Verseifungszahl: 197·04, daraus berechnetes Molekulargewicht: 853·6.

Berechnet für:

	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Molekulargewicht
Heptadekyldistearin	66° C.	192·1	887·08
Stearodiheptadekylin	—	195·2	863·06
Palmitodistearin	63° C.	195·2	863·06
Palmitoheptadekylstearin..	—	198·4	849·04
Triheptadekylin	62·7° C.	198·4	849·04

Die beiden Zahlen kommen einem

Triheptadekylin $C_3H_5(C_{16}H_{33}CO_2)_3$,

einem Palmitoheptadekylstearin $C_3H_5(C_{15}H_{31}CO_2)(C_{16}H_{33}CO_2)(C_{17}H_{35}CO_2)$,

einem Palmitodistearin $C_3H_5(C_{17}H_{35}CO_2)_2C_{15}H_{31}CO_2$

und einem Stearodiheptadekylin $C_3H_5(C_{16}H_{33}CO_2)_2C_{17}H_{35}CO_2$

gleich nahe.

Um weiteren Aufschluß über die Zusammensetzung der Verbindung zu erhalten, wurde eine Aciditätsbestimmung an den daraus abgeschiedenen Fettsäuren vorgenommen:

I. 1·25 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 9·5 cm³ KOH vom Titer: 1 cm³ KOH = 0·02721 g KOH.

Molekulargewicht: 271·2,

Säurezahl: 206·79,

Schmelzpunkt: 57 bis 58° C.

II. 1·955 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 14·85 cm³ KOH vom Titer: 1 cm³ KOH = 0·02721 g KOH.

Molekulargewicht: 272·6,

Säurezahl: 206·67,

Schmelzpunkt: 57 bis 58° C.

Es wurden berechnet für:

	Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$	Heptadekylsäure $C_{17}H_{34}O_2$	Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$
Molekulargewicht	256	270·34	284
Säurezahl	218·6	207·7	193·6
Schmelzpunkt	62·6° C.	57 bis 59° C.	69·3° C.

Die gefundenen Zahlen weisen im wesentlichen auf Heptadekylsäure hin oder auf ein molekulares Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure, eventuell gemengt mit Heptadekylsäure. Wenngleich für letzteres der gefundene Schmelzpunkt unwahrscheinlich war, mußte zur Erlangung völliger Gewißheit zu einer Trennung dieser eventuell vorhandenen zwei oder drei Fettsäuren mittels fraktionierter Fällung geschritten werden. Hierzu eignen sich die Lithiumsalze, welche zuerst von Partheil und Férié¹ in die Fettchemie eingeführt wurden, wie Meyer und Beer² zeigten, ganz besonders.

Die Fettsäuren wurden in so viel Alkohol oder Aceton gelöst, daß bei gewöhnlicher Temperatur keine Ausscheidung krystallisierter Fettsäuren stattfinden konnte. Die Verwendung von Aceton an Stelle von 96prozentigem Alkohol geschah manchmal deshalb, weil gefunden wurde, daß sich die Lithiumsalze der Fettsäuren aus Aceton rascher ausscheiden. Zur Berechnung der Menge des Lithiumacetats, das nötig ist, um die Fettsäuren vollständig abzusättigen, wurde das Molekulargewicht von 272·6 zugrundegelegt. Es waren somit für die verwendeten 53 g Fettsäuren, welche das Ausgangsmaterial bildeten, 10·25 g Lithiumacetat nötig, das in 300 cm³ 75prozentigem Alkohol gelöst wurde. Nun wurden aus einer Bürette tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln 30 cm³ dieser Lithiumsalzlösung, also $\frac{1}{10}$ der Gesamtlösung, in die mit etwas Ammoniakwasser versetzte Lösung der Fettsäuren zufließen gelassen und darauf die ausgefallenen Lithiumseifen vom flüssigen Anteil durch Absaugen getrennt. Dieser Vorgang wurde bei allen 10 Fraktionen wiederholt. In der Mutterlauge der zehnten Fraktion konnte nicht mehr mit Lithiumacetat, wohl aber noch mit Calciumchlorid ein Salz gefällt werden, dessen Fettsäuren bei 42·5 bis 44° C. schmolzen. Sie wurden nicht weiter berücksichtigt.

Die auf solche Weise erhaltenen zehn Fettsäuresalze wurden nicht ohne Mühe durch konzentrierte Salzsäure in der Wärme zerlegt, zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann

¹ Arch. für Pharmac., Bd. 241 (1903), 567.

² Monatshefte für Chemie, (1912), Bd. 121, p. 19.

mehrmals mit Wasser ausgekocht, worauf der Schmelzpunkt der in Freiheit gesetzten Fettsäuren bestimmt wurde. In der nachstehenden Tabelle sind die Schmelzpunkte der 10 Fraktionen angegeben.

I	53·5 bis 54° C.
II	54·5 » 55
III	55 » 56·5
IV	56 » 56·5
V	54 » 55
VI	54·5 » 55
VII	55·5 » 57
VIII	56·5 » 58
IX	56·5 » 58
X	56·5 » 58

Trotz der niedrigeren Schmelzpunkte der ersten Glieder dieser Fällungsreihe schwankt der Schmelzpunkt in allen 10 Fraktionen insgesamt nur um 4° C. Die letzten 4 Fraktionen, welche augenscheinlich ziemlich einheitlich waren, wurden einer weiteren Reinigung durch fraktionierte Krystallisation unterworfen. Sie wurden geschmolzen, in Chloroform gelöst und durch einen Heißwassertrichter filtriert. Hierauf wurde mit Alkohol versetzt und auskrystallisieren gelassen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther konnte eine Änderung des Schmelzpunktes nicht mehr erzielt werden. Der Schmelzpunkt stieg folgendermaßen:

Erste Krystallisation	55·5 bis 56° C.
zweite »	55·5 bis 56·5° C.
dritte »	57 bis 57·5° C.

Die Krystalle schieden sich in großen, schönen, perlmuttartig glänzenden Blättchen ab. Die Mutterlauge der dritten Krystallisation schied nach längerem Stehen Krystalle ab, die den gleichen Schmelzpunkt (57 bis 57·5° C.) wie ihre ersten Anschüsse aufwiesen.

Die dritte Krystallisation wurde zur Aciditätsbestimmung herangezogen.

0.8497 g verbrauchten zur Neutralisation 6.4 cm³ KOH vom Titer: 1 cm³ KOH = 0.02763 g KOH.

Molekulargewicht 269.5

Säurezahl 208.11.

Diese Daten besitzen genügend Übereinstimmung mit den für die Heptadekylsäure berechneten Werten; Molekulargewicht 270, Säurezahl 207.7.

Es ist somit der Beweis der Anwesenheit von Heptadekylsäure im Pferdefett mit der für solche Bestimmungen möglichen Genauigkeit erbracht und es kann, da auch die Zerlegung der Säuren zu nichts anderem führte als zu einer Substanz, deren Schmelzpunkt sowohl von Stearinsäure als auch von Palmitinsäure abweicht und auf eine einheitliche Säure hinweist, der Analyse und dem sonstigen Verhalten nach nur auf eine gesättigte Säure mit 17 Kohlenstoffatomen geschlossen werden.

Wie aus der Krystallisationsreihe erhellt, ist die Heptadekylsäure der wesentliche Bestandteil des höchstschmelzenden Glycerides und weder Stearinsäure noch Palmitinsäure in größeren Mengen vorhanden. Es muß daher diese höchstschmelzende Verbindung des Pferdefettes als ein Triheptadekylin (Trimargarin¹) gekennzeichnet werden.

Dieses Glycerid, bisher noch aus keinem Fett isoliert, wurde von Bömer und Limprich² synthetisch dargestellt, indem sie auf das Kaliumsalz einer synthetischen Heptadekylsäure Tribromhydrin bei 180 bis 190° C. einwirken ließen und das Reaktionsprodukt aus der ätherischen Lösung mit Alkohol wiederholt fällten. Durch weiteres Umkrystallisieren erhielten sie ein Triheptadekylin mit dem Schmelzpunkt 62.7° C. Der von uns gefundene Schmelzpunkt von

¹ Chevreul hat die aus tierischen Fetten gewonnene Fettsäure mit 17 Kohlenstoffatomen wegen ihres perlmutterartigen Glanzes Margarinsäure genannt. Andere Forscher nannten sie Heptadekyl-, Daturinsäure etc. Sollte das Ansehen und die Anerkennung Chevreul's nicht die Beibehaltung des von ihm gegebenen Namens erfordern?

² Bömer und Limprich, Zeitschr. für die Unters. von Nahr.- und Genußmitteln. Bd. 23 (1912), p. 652.

60° C. differiert hiervon zwar, kann uns aber in unseren Annahmen nicht beirren.¹

Untersuchung der flüssigen Bestandteile des Pferdefettes.

Die ersten Anteile der vom ursprünglichen Fett erhaltenen Mutterlaugen wurden auf dem Wasserbad durch Destillation vom Aceton und Chloroform befreit, wobei zur Verhinderung der Oxydation Kohlensäure durchgeleitet wurde. Um die Schleim- und Farbstoffe aus dem Öle zu entfernen, wurde dieses in der Wärme mit Floridaerde behandelt und hierauf filtriert.

Das so gereinigte Öl zeigte eine dunkelgelbe Farbe und ergab eine Jodzahl von 85·71, was darauf hätte schließen lassen können, daß der Hauptmenge nach Triolein vorliege. Da jedoch bei der vorgenommenen Umwandlung in Trielaidin an der Oberfläche des festen Anteils auch ein flüssiger Anteil, der zweifellos von ungesättigteren Glyzeriden als Triolein herrührte, bemerkbar war, so mußte nach den Verbindungen ungesättigterer Säuren gesucht werden.

Der Nachweis der Ölsäure neben Linolsäure etc. gelingt präparativ nur durch Umwandlung der ersteren in Elaïdinsäure, da Linolsäure und Linolensäure keine festen stereoisomeren Produkte zu bilden vermögen. Dieses Verfahren hat schon Farnsteiner² gelegentlich der Untersuchung von Pferdefettsäuren benützt. Allein es würde nichts für den Nachweis des Glyzerides selbst besagen, da letzteres Triolein oder aber ein ölsäurehaltiges, gemischtes Glyzerid vorstellen kann. Darum wurde hier die präparative Isolierung des Trielaidins selbst versucht.

Aus Pferdefett ist überhaupt noch kein Trielaidin dargestellt worden; es wurde daher folgendermaßen vorgegangen:

¹ Vergleiche die Auseinandersetzungen über Schmelzpunkterscheinung bei Fettverbindungen in der Arbeit von H. Meyer und R. Beer, Monatshefte für Chemie (1912), Bd. 121, Seite 19; wir schließen uns dieser Auffassung vollinhaltlich an.

² A. a. O.

Etwa 120 cm³ des gereinigten Öles wurden mit 8 cm³ konzentrierter Salpetersäure kräftig durchgeschüttelt und diese Emulsion in ein Becherglas gebracht, dessen Boden ein blankes Kupferdrahtnetz bedeckte. Nach fünfstündigem Stehen wurde die noch nicht ganz erstarrte Flüssigkeit wiederum in einem Stöpselzylinder durchgeschüttelt, um hierauf in dem erwähnten Becherglas noch über Nacht zu bleiben. Am nächsten Tage war die Masse fest. Sie wurde geschmolzen, mit warmem Wasser im Scheidetrichter wiederholt gewaschen, um sie vom Kupfersalz zu befreien und hierauf mit Aceton versetzt, um einerseits die noch flüssigen Anteile zu lösen, andererseits das feste Trielaidin durch Krystallisation ausfallen zu lassen. Es bildeten sich zwei nicht mischbare Schichten. In dem Maße jedoch, als das feste Glyzerid ausfiel, wurde das Lösungsmittel minder gesättigt, wodurch es wieder ölige Anteile aufnahm. Durch oftmaliges Umrühren und Stehenlassen bei niedriger Temperatur wurde dieser Vorgang beschleunigt. Da den abgesaugten Krystallen noch Öl anhaftete, mußte öfters mit Aceton nachgewaschen werden. Bei der zweiten Krystallisation zeigte sich die erwähnte Schichtenbildung nicht mehr. Die dritte Krystallisation war fast weiß und ergab einen Schmelzpunkt von 43 bis 46° C. und die Jodzahl 45·28. Aus diesen Ergebnissen konnte entnommen werden, daß im Pferdeöl neben Triolein erhebliche Mengen von Glyzeriden der mehrfach ungesättigten Fettsäuren neben solchen der gesättigten Fettsäuren vorkommen. Zur Trennung dieser Substanzen wurde bei den nun folgenden Krystallisationen nach dem Prinzip der fraktionierten Fällung vorgegangen, indem die warme Acetonlösung mit soviel Alkohol versetzt wurde, daß die festen Glyzeride nur teilweise ausfallen konnten. Hierauf wurde abgesaugt. Bei diesem Vorgang enthält der Rückstand die höher schmelzenden Anteile, während die Mutterlauge die nicht festen und niedriger schmelzenden Anteile enthält. Schon nach zwei Versuchen änderte sich das Bild, über welches die nächste Tabelle Aufklärung gibt.

Die Versuchsbedingungen in der Arbeit von H. Meyer und K. Mayer, Monatshefte für Chemie (1912), Bd. 121, Seite 19; wir empfehlen diese Arbeit.

Nr.	Schmelzpunkt der Krystalle	Verseifungszahl	Jodzahl	Lösungsmittel
4	39—40° C.	202·67	45·96	Aceton
5	35—36·5° C.	204·8	53·26	Aceton

Die mit Nr. 5 bezeichneten Krystalle wurden geschmolzen, mit Aceton und hierauf mit der fünffachen Menge Alkohol versetzt. Nach dem Anschuß von Krystallen wurden diese abgesaugt und zum Schluß die aus der Mutterlauge durch Abdampfen gewonnenen Glyzeride aus Aceton umkrystallisiert. Dreimal wurde dieser Vorgang wiederholt. Schließlich resultierten aus den Mutterlaugen farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 32 bis 33° C. (Nr. 9 der Fällungsreihe).

Bestimmung der Jodzahl:

I. 0·5597 g Substanz addieren 0·4799712 g Jod.

Jodzahl: 85·7.

II. 0·4144 g Substanz addieren 0·3563168 g Jod.

Jodzahl: 85·9.

Jodzahl, berechnet für Trielaidin, 86·2.

Da schon zur Jodzahlbestimmung die letzten Anteile des Trielaidins herangezogen wurden, mußte die Bestimmung der Verseifungszahl unterbleiben.

Es ist aber kein Zweifel vorhanden, daß im Pferdeöl, respektive Pferdefett Triolein enthalten ist.

Wie dargetan, sind im Pferdeöl Glyzeride mehrfach ungesättigter Fettsäuren beobachtet worden. K. Farnsteiner¹ hat im Pferdefett 9·9% Linolsäure gefunden. Zu deren Nachweis verwendete er die von ihm ermittelte Trennungsmethode, welche darauf beruht, daß Linolsäuretetraabromid in Petroläther schwerer löslich ist als das Ölsäuredibromid, welches sich relativ leicht darin löst. Bei Wiederholung dieser Bestimmung, jedoch an den Glyceriden selbst vorgenommen, wurden bei dem zur Analyse verwendeten Pferdefett wechselnde,

¹ Farnsteiner, Zeitschr. für die Untersuch. von Nahrungs- und Genußmitteln, Bd. II (1899), p. 1; Bd. IV (1903), p. 161.

aber geringere Mengen Linolsäure gefunden, wodurch im allgemeinen der Befund Farnsteiner's bestätigt wird. (4·247 g Pferdefett ergaben z. B. 0·059 g Tetrabromstearinsäureglycerid.)

Es ist jedoch auffallend, daß demselben Forscher die Linolensäure entging. Sie ist im Pferdeöl neben Linolsäure enthalten.

Für die Feststellung von Linolensäureglyzerid haben Hehner und Mitchell¹ eine Methode ausgearbeitet. Sie ist fast identisch mit dem von Hazura auf ungesättigte Fettsäuren angewandten Verfahren und besteht darin, daß man Brom bis zur bleibenden Braunfärbung zum Material in ätherischer Lösung zufließen läßt, worauf das Reaktionsgemenge 3 Stunden bei 5° C. stehen bleibt. Im Pferdeöl wurden auf diese Weise immerhin erhebliche Mengen Linolensäure nachgewiesen.

1·782 g Pferdefett ergaben 0·1325 g Hexabromstearinsäureglycerid.

Unter den Ergebnissen dieser Untersuchung, wonach im Pferdefett Glyzeride der Heptadekylsäure (Margarinsäure), der Linolsäure und Linolensäure vorhanden sind, ist das interessanteste die Feststellung der Heptadekylsäure. Die Geschichte dieser Säure, welche bekanntlich Chevreul zum erstenmale aus mehreren tierischen Fetten isoliert zu haben glaubte, ist nichts weiter als ein Bericht über den bis heute wogenden Kampf um ihre Existenz. Erst wurde sie von Heintz in Zweifel gezogen und seither haben sich 17 Forscher mit ihr beschäftigt, welche sie teils bejahten, teils negierten. Die maßgebende Ansicht ging dahin, die Heptadekylsäure sei nichts weiter als ein Gemenge zweier oder mehrerer hochmolekularer Säuren mit gerader Kohlenstoffzahl.

Neuerdings haben nun H. Meyer und A. Eckert² im Kaffeebohnenöl eine Daturinsäure der Formel $C_{17}H_{34}O_2$ vom

¹ Hehner und Mitchell: Analyst 1898, p. 313 (nach Lewkowitsch, Technol. der Fette, Öle und Wachse, 1905).

² Meyer und Eckert, Monatshefte für Chemie, Bd. 119 (1910) 991.

Schmelzpunkt 57° gefunden, die sich weder durch fraktionierte Fällung mittels Lithiumacetat noch durch Umkrystallisieren zerlegen ließ. Um ihre Identität mit Daturinsäure zu prüfen, isolierte H. Meyer in Gemeinschaft mit R. Beer¹ Daturinsäure aus dem Öl von *Datura stramonium*, deren Schmelzpunkt bei 59 bis 59.5° C. gelegen war, und konstatierten ferner das unzweifelhafte Vorhandensein einer Säure mit 17 Kohlenstoffatomen auch durch den Vergleich mit einer synthetisch gewonnenen Heptadekylsäure.

War somit die Existenz dieser Säure in vegetabilischen Fetten und gemäß der vorliegenden Untersuchung auch in einem animalischen Fette beglaubigt, so mußten die bisher als eutektische Gemenge beschriebenen, aus animalischen Fetten isolierten Säuren einer Revision unterzogen werden. Es kann heute bereits berichtet werden, daß die z. B. aus dem Gänsefett isolierte, von zweien von uns² als eutektisches Gemenge von Stearin- und Palmitinsäure beschriebene Fettsäuresubstanz tatsächlich Heptadekylsäure ist und daß sie somit häufiger anzutreffen ist, als vermutet werden konnte.

¹ Meyer und Beer, Monatshefte für Chemie, Bd. 121 (1912).

² Klimont und Meisl, Sitzungsber., Bd. CXVIII, Abt. II, 2. Februar 1909.

Zur Kenntnis der Anthrimide

von

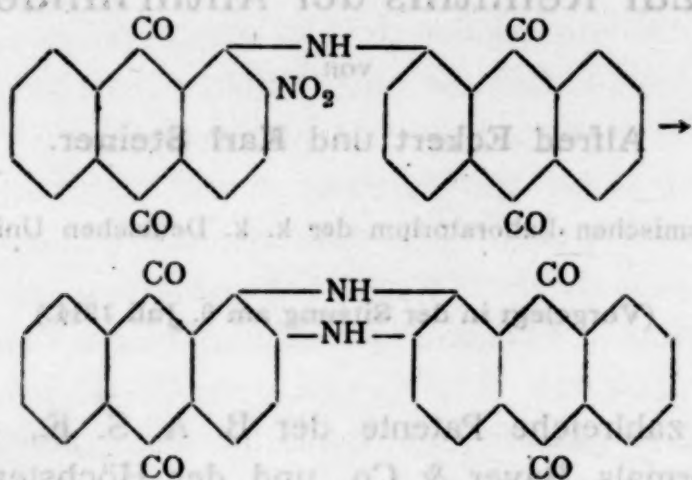
Alfred Eckert und Karl Steiner.

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Durch zahlreiche Patente der B. A. S. F., der Farbfabriken vormals Bayer & Co. und der Höchster Farbwerke ist eine Reihe von Substanzen bekannt geworden, die durch Verkettung zweier oder dreier Anthrachinonreste durch eine oder zwei NH-Gruppen entstehen. Diese Substanzen, kurzweg Anthrimide genannt, sind teils schon an und für sich Küpenfarbstoffe, teils sind sie wichtige Ausgangsmaterialien zur Darstellung solcher. Diese Körperklasse, der eine große technische Bedeutung zukommt, ist vorläufig noch nicht Gegenstand einer wissenschaftlichen Untersuchung gewesen, obwohl einige solcher Anthrimide in mehreren, Anthrachinonderivate betreffenden Arbeiten Erwähnung fanden. Besonders interessant erschien es auch, daß die nach Angabe einiger Patente leicht darstellbaren Nitroanthrimide durch einfache Reduktion in Indanthrenderivate überführbar seien. Im D. R. P. 213.501 ist die Nitrierung von 1-1'-Anthrimid, im D. R. P. 178.129 und 186.465 die von 1-2'-Anthrimid beschrieben. Über die Konstitution der erhaltenen Produkte ist jedoch keine Angabe gemacht. Nach dem D. R. P. 254.186 erhält man durch Nitrieren von 1-1'-Anthrimid in Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure ein Dinitroanthrimid, von dem gezeigt wird, daß es ein 4-4'-Dinitro-1-1'-Anthrimid ist. Die nach beiden eben erwähnten Patenten dargestellten Nitrokörper geben bei der Reduktion gute Küpenfarbstoffe. In Friedländer's »Fort-

schritte der Teerfarbenfabrikation¹ ist die Ansicht ausgesprochen, daß diese Küpenfarbstoffe Indanthrenderivate sind. Der Übergang der Nitroanthrimide in Azine wäre ja leicht verständlich. Wenn bei der Nitrierung Ortho-Nitroderivate entstehen, so könnte bei der Reduktion die Bildung des Azinringes stattfinden:



Man könnte so natürlich von allen drei Anthrimiden zu Indanthrenderivaten gelangen. Daß eine solche Überführung möglich ist, wird im D. R. P. 239.211 gezeigt, wo man durch Oxydation von *o*-Aminoanthrimiden in leicht verständlicher Reaktion zum Indanthren gelangt. Komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Reduktion von Nitroanthrimiden. Nimmt man an, daß sich bei der Reduktion Aminoderivate bilden, so ist nicht zu verstehen, warum diese dann in der Reduktionsflüssigkeit zum Azin oxydiert werden sollten. Es wäre allerdings denkbar, daß primär bei der Reduktion Hydroxylaminoderivate entstehen, aus denen der Azinring durch Wasserabspaltung gebildet werden könnte. Die Sache wird noch dadurch erschwert, daß bei der Nitrierung der Anthrimide keine Mononitroderivate, sondern höher nitrierte Produkte entstehen. So erhielten wir durch Nitrieren von 1-1'-Anthrimid je nach den eingehaltenen Bedingungen Di- oder Tetranitroanthrimid. Aus 1-2'-Anthrimid erhielten wir Di- oder Trinitroanthrimid. Bei der Nitrierung von 2-2'-Anthrimid haben wir bisher noch keine einheitlichen Substanzen erhalten.

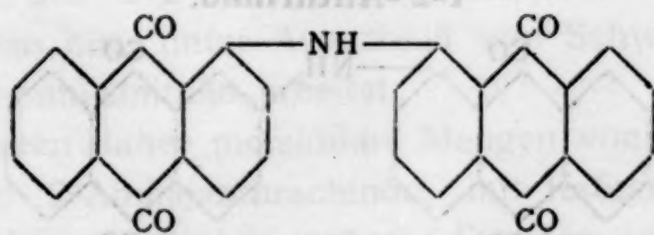
¹ Bd. VIII, p. 221; Bd. IX, p. 656.

Wir haben nun die in den erwähnten Patenten beschriebenen Reduktionsprodukte dieser Nitroderivate untersucht und konnten feststellen, daß dieselben keine Indanthrenderivate, sondern Oxyanthrimide sind, wenn man die Reduktion in alkalischer Lösung vornimmt. Zu einem anderen Resultate gelangten wir, als wir das Tetranitro-1-1'-Anthrimid mit sauren Reduktionsmitteln behandelten. Dabei erhielten wir ein Diamidoindanthren, analog wie man aus 2-2'-Dinitrodiphenylamin bei gleicher Reduktion Phenazin bekommt.¹

Wir haben in der vorliegenden Arbeit die drei einfachsten Dianthrachinoylimide durch Kondensation von Halogenanthrachinon mit Aminoanthrachinon unter Verwendung eines Kupfersalzes als Katalysator dargestellt. Dabei ist 2-ständiges Halogen nur schwer in Reaktion zu bringen, so daß z. B. beim 2-2'-Anthrimid ein etwas modifiziertes Verfahren angewendet werden mußte. Bei Verwendung von 1-Chlor- und 1-Aminoanthrachinon erhielten wir nahezu theoretische Ausbeute an 1-1'-Anthrimid. 2-Chlor- und 1-Aminoanthrachinon lieferte etwa 60% des erwarteten 1-2'-Anthrimids. Die schlechtesten Ausbeuten an reinem Material erhielten wir bei der Darstellung des 2-2'-Anthrimids. Die Menge des gebildeten Anthrimids konnte hier nicht genau bestimmt werden, da die Reinigung desselben sehr verlustreich ist.

Experimenteller Teil.

1-1'-Anthrimid.



Die Darstellung geschah mit einigen kleinen Abänderungen nach den Angaben des D. R. P. 162.824.

Es wurden also 4·4 Teile 1-Aminoanthrachinon, 4·8 1-Chloranthrachinon, 2·4 Natriumacetat, 0·4 Kupfer in zirka

¹ Siehe die folgende Mitteilung.

30 bis 40 Teilen Nitrobenzol 12 Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das abgeschiedene 1-1'-Anthrimid abgesaugt und der Reihe nach mit Alkohol, Wasser, Ammoniumchlorid, Ammoniak und schließlich wieder mit Wasser gewaschen.

Das in fast theoretischer Ausbeute entstandene Reaktionsprodukt ist ziemlich rein; geringe Mengen von nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterialien können durch Wegsublimieren im Vakuum bei höchstens 200° entfernt werden.

Das 1-1'-Anthrimid ist fast unlöslich in niedrigsiedenden Mitteln, etwas leichter in Chlor- und Nitrobenzol, aus welchem es in dunkelroten Nadelchen erhalten wird.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

- I. 0.1497 g gaben 0.4253 g CO₂ und 0.0497 H₂O.
- II. 0.1415 g gaben 4.9 cm³ feuchten N (16°, 742 mm).
- III. 7.280 mg gaben 0.216 cm³ N (23°, 735 mm) nach Pregl.¹

In 100 Teilen:

Berechnet für C₂₈H₁₅NO₄: C = 78.32, H = 3.50, N = 3.26.

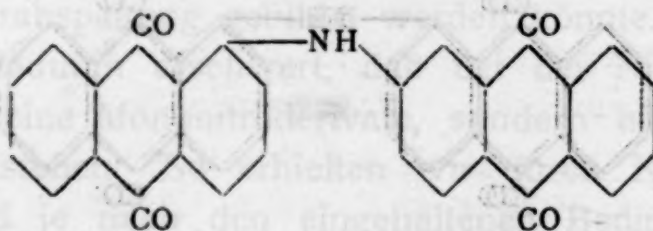
Gefunden: I. C = 77.49, H = 3.72.

II. N = 3.94.

III. N = 3.31.

Die Lösung in Schwefelsäure ist olivgrün und wird auf Zusatz von Borsäure tiefblau. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung tritt ein Farbumschlag in Rot ein.

1-2'-Anthrimid.



Diese Substanz haben wir sowohl durch Kondensation von 1-Chloranthrachinon mit 2-Aminoanthrachinon als auch von 2-Chloranthrachinon mit 1-Aminoanthrachinon erhalten.

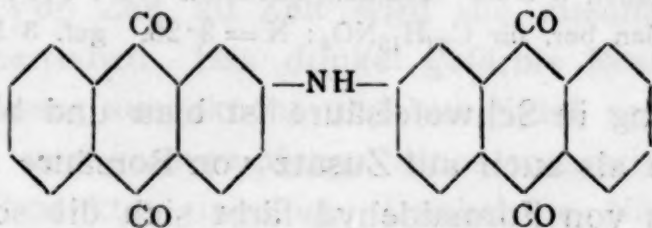
¹ Wir haben uns in der vorliegenden Arbeit mit großem Vorteil zumeist der ausgezeichneten mikroanalytischen Methoden von Pregl bedient.

Die Aufarbeitung erfolgt in der angegebenen Weise. Es krystallisiert aus Nitrobenzol in kupferroten Nadeln. Die Lösung in Schwefelsäure ist blaugrün und wird auf Zusatz von Borsäure blau, beim Erwärmen färbt sich diese Lösung violett.

0.1418 g gaben 4.4 cm³ feuchten Stickstoff (13°, 748 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₅NO₄: N = 3.26, gef. N = 3.58.

2-2'-Anthrimid.



Die Darstellung machte einige Schwierigkeiten. Nach D. R. P. 216.083 tritt 2-Chlor- und 2-Bromanthrachinon nicht in Reaktion. Wir haben dann auch versucht, 2-Jodanthrachinon mit 2-Aminoanthrachinon zu kondensieren, erhielten aber höchstens Spuren des zu erwartenden Anthrimids. Wir konnten also auch in diesem Falle die schwere Beweglichkeit des 2-ständigen Halogens¹ konstatieren. In dem obgenannten Patent wird darum empfohlen, von der 2-Anthrachinonsulfosäure auszugehen. Doch konnten wir bei der Verwendung derselben keineswegs befriedigende Ausbeuten erhalten. Nach einem späteren D. R. P. 257.811 gelingt die Darstellung des 2-2'-Anthrimids auch aus 2-Chloranthrachinon, wenn man unter Ausschluß von Schwermetallsalzen und Verdünnungsmitteln arbeitet.

Wir haben daher molekulare Mengen von 2-Chloranthrachinon und 2-Aminoanthrachinon, mit Kaliumcarbonat gemischt, im Einschlußrohre mehrere Stunden auf 280° erhitzt. (Diese Temperatur muß genau eingehalten werden.) Aus dem stark verunreinigten Reaktionsprodukt entfernt man die

¹ Kaufler, Berl. Ber., 37, 59 (1904); Scholl und Holdermann, Berl. Ber., 44, 1089 (1911); Ullmann und Minajeff, Berl. Ber., 45, 687 (1912).

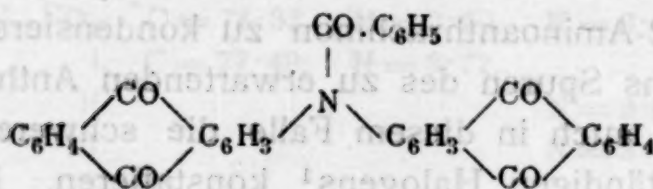
nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterialien durch Sublimation. Die weitere Reinigung erfolgt entweder durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder durch Sublimation des 2-2'-Anthrimids im Vakuum bei zirka 300°. Doch sind beide Methoden sehr mühsam und verlustreich. Das reine 2-2'-Anthrimid, das wohl noch nicht in reinem Zustande erhalten worden war, ist in Nitrobenzol ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in hellen, kupferroten Nadelchen.

0.1161 g gaben 3.5 cm³ feuchten Stickstoff (10°, 750 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₅NO₄: N = 3.26, gef. 3.54.

Die Lösung in Schwefelsäure ist blau und bleibt sowohl beim Erhitzen als auch auf Zusatz von Borsäure unverändert. Durch Zusatz von Formaldehyd färbt sich die schwefelsaure Lösung olivgrün.

Benzoyl-1-1'-Anthrimid.



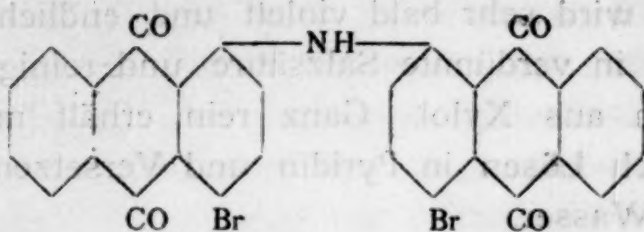
1-1'-Anthrimid wurde mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid ein bis zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich rote Lösung färbte sich sehr bald gelbbraun. Dann wurde in Wasser gegossen und wiederholt ausgekocht. Das entstandene Benzoylprodukt wurde aus Xylol oder Chlorbenzol umkrystallisiert; gelbe Nadelchen.

I. 6.186 mg gaben 0.173 cm³ N (19°, 724 mm).

II. 5.288 mg gaben 0.143 cm³ N (20°, 732 mm).

In 100 Teilen ber. für C₃₅H₁₉NO₅: N = 2.68, gef. I. N = 3.11, II. N = 3.03.

Die Substanz ist leicht löslich in Xylol und Chlorbenzol. In Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe. Beim schwachen Erwärmen tritt Verseifung ein, wobei sich die Schwefelsäure grün färbt. Die Küpe ist gelb.

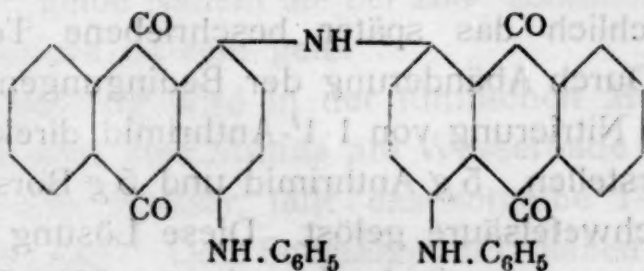
4-4'-Dibrom-1-1'-Anthrimid.

Ein Gemisch von gleichen Teilen fein gepulvertem 1-1'-Anthrimid und Natriumbicarbonat wird 2 bis 3 Tage lang unter einer Glasglocke der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Von Zeit zu Zeit wird die zusammenbackende Masse fein zerrieben. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgekocht und aus Xylol umkrystallisiert. Dabei bleibt eine geringe Menge eines wahrscheinlich höher bromierten Produktes ungelöst. Dunkelrote Nadelchen, unzersetzt sublimierbar.

0.1718 g gaben 0.1101 g AgBr.

In 100 Teilen ber. für $C_{28}H_{13}NO_4Br_2$: Br = 27.23, gef. Br = 27.27.

1-1'-Anthrimid nimmt also bei dieser Behandlung zwei Bromatome auf. Das entstandene Produkt ist wohl analog der Bildung von 1-Amino-4-Bromanthrachinon bei der Bromierung von 1-Aminoanthrachinon als 4-4'-Dibrom-1-1'-Anthrimid aufzufassen. Diese Vermutung konnte bewiesen werden durch die Darstellung des 4-4'-Dianilido-1-1'-Anthrimids, welches wir sowohl aus dem später zu beschreibenden 4-4'-Dinitro-1-1'-Anthrimid durch Kochen mit Anilin als auch aus dem eben erwähnten Bromsubstitutionsprodukt erhielten.

4-4'-Dianilido-1-1'-Anthrimid.

Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man 1 g Dibromanthrimid, 0.2 g Natriumcarbonat und eine Spur Kupfer-

chlorür 4 bis 6 Stunden lang mit 30 cm^3 Anilin. Die zuerst rote Lösung wird sehr bald violett und endlich blau. Man gießt hierauf in verdünnte Salzsäure und reinigt durch Umkrystallisieren aus Xylol. Ganz rein erhält man die Verbindung durch Lösen in Pyridin und Versetzen der heißen Lösung mit Wasser.

5.006 mg gaben 0.316 cm^3 Stickstoff (24°, 727 mm):

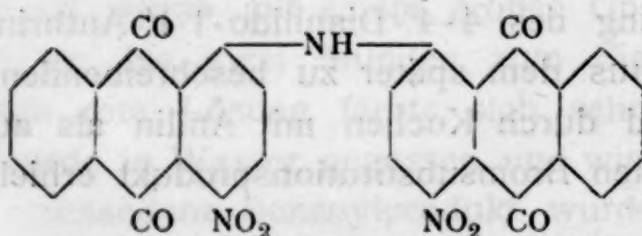
In 100 Teilen ber. für $C_{40}H_{25}N_3O_4$: N = 6.88, gef. N = 6.94.

Dunkelblaugrüne Nadeln, die sich leicht in Xylol, Chlorbenzol, Pyridin mit rein blauer Farbe lösen. Die Lösung in Schwefelsäure ist blaugrün und wird beim Erhitzen rotviolett. Mit Hydrosulfit erhält man eine rote Küpe. Doch hat die Verbindung nur geringe Affinität zur Faser.

Dasselbe Dianilidoanthrimid erhält man auch aus dem 4-4'-Dinitro-1-1'-Anthrimid durch Kochen mit Anilin. 0.5 g Dinitroanthrimid wurden mit 0.1 g Natriumcarbonat und überschüssigem Anilin 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung geschah genau so wie bei Verwendung des Bromids.

Nitrierung der Anthrimide.

4-4'-Dinitro-1-1'-Anthrimid.



Bei der Nitrierung nach dem D. R. P. 254.816 erhielten wir hauptsächlich das später beschriebene Tetranitro-1-1'-Anthrimid. Durch Abänderung der Bedingungen konnten wir jedoch durch Nitrierung von 1-1'-Anthrimid direkt ein Dinitroanthrimid darstellen. 5 g Anthrimid und 5 g Borsäure wurden in 50 cm^3 Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung wurde unter guter Kühlung genau mit der berechneten Menge 10% Mischsäure versetzt. Nach zweistündigem Stehen in der Kältemischung gießt man auf Eis. Das Reaktionsprodukt enthält

noch sehr viel unverändertes Anthrimid. Zur Entfernung desselben krystallisiert man es 5- bis 6mal aus Nitrobenzol um. Ein etwas reineres Dinitroanthrimid erhält man, wenn man bei der Nitrierung etwas weniger Schwefelsäure, wie oben angegeben, verwendet und den nach beendeter Nitrierung ausgeschiedenen Nitrokörper auf Asbest abfiltriert. Da derselbe in Schwefelsäure sehr schwer löslich ist, so kann man ihn etwas mit Schwefelsäure waschen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitro- oder Chlorbenzol ist das Dinitroanthrimid völlig rein.

7.089 mg gaben 0.491 cm³ Stickstoff (20°, 741 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₃N₃O₈: N = 8.07, gef. N = 7.87.

Das 4,4'-Dinitro-1,1'-Anthrimid ist schwer löslich in kaltem Nitro- oder Chlorbenzol und krystallisiert in kleinen, braun-roten Schüppchen. In Schwefelsäure ist es schwer mit gelbgrüner Farbe löslich. Beim Erwärmen färbt sich diese Lösung rot, mit Borsäure wird sie schön rotviolett.

Da wir die Reaktionsbedingungen zur Darstellung dieser Verbindung etwas abgeändert hatten, erschien es uns nicht unwichtig, die Konstitution derselben durch Synthese zu beweisen. Wir haben zu diesem Zwecke 1-Amino-4-Nitroanthrachinon mit 1-Chlor-4-Nitroanthrachinon in derselben Weise kondensiert, wie dies bei der Darstellung der Anthrimide beschrieben worden ist.

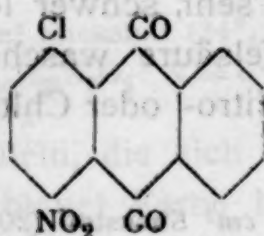
Das 1-Amino-4-Nitroanthrachinon haben wir uns nach den Angaben der D. R. P. 125.391 und 135.561 dargestellt. Wir erhielten durch Nitrieren von 1-Acetylaminoanthrachinon in Schwefelsäure bei tiefer Temperatur das 1-Acetylamino-4-Nitroanthrachinon. Die Substanz wurde aus Eisessig umkrystallisiert; gelbe Nadeln die bei 258° schmelzen. Die Lösung in Schwefelsäure ist rein gelb.

Zur Verseifung wird in der fünffachen Menge Schwefelsäure gelöst und eine Stunde am Wasserbade erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das rotgelbe 1-Amino-4-Nitroanthrachinon aus. Den Schmelzpunkt haben wir in Übereinstimmung mit Noelting und Wortmann¹ bei 296°

¹ Berl. Ber., 39, 642 (1906).

gefunden. Durch Reduktion konnten wir daraus außerdem noch das wohlcharakterisierte 1-4-Diamidoanthrachinon vom Schmelzpunkt 268° darstellen.¹

1-Chlor-4-Nitroanthrachinon.



Diese Verbindung entsteht nach D. R. P. 137.782 durch Nitrieren von 1-Chloranthrachinon. Wir haben 20 g Chloranthrachinon in 200 g Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung mit 11 g 50% Nitriersäure langsam versetzt. Nach längerem Stehen in der Kälte wird das ausgeschiedene Chlor-nitroanthrachinon abgesaugt. Die Substanz ist stark durch mit-entstandene Isomere verunreinigt. Da sie von allen am schwersten löslich zu sein scheint, so wurde das Produkt erst mit wenig Eisessig ausgekocht und dann mehrmals aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

4.584 mg gaben 0.197 cm^3 Stickstoff (15° , 732 mm).

In 100 Teilen ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{NO}_4\text{Cl}$: N = 4.87, gef. N = 4.91.

Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in kaltem Eisessig und Chlorbenzol, leicht in der Hitze und krystallisiert in großen, gelben Krystallen, die bei 259° schmelzen. In Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Wir erhielten von dieser Verbindung etwa 30% der Theorie.

Um sicherzustellen, daß die Stellung der Substituenten tatsächlich die angenommene ist, haben wir daraus das charakteristische 1-4-Di-*p*-Toluidioanthrachinon dargestellt. Diese technisch äußerst wichtige Substanz hatten wir aus Chini-zarinhydrür nach D. R. P. 91.149 durch Kondensation mit *d*-Toluidin dargestellt. 10 g Leukochinizarin, 100 g *p*-Toluidin

¹ Noelting und Wortmann, l. c.; Ullmann, A., 318, 18 (1911).

und 100 g Borsäure wurden im Wasserstoffstrome 4 Stunden auf 120° erhitzt. Man löst dann die Schmelze in Salzsäure. Das zunächst gebildete Leuko-di-*p*-Toluidoanthrachinon oxydiert sich beim Umkrystallisieren leicht zum Anthrachinonderivat. Man erhält die Substanz aus Chlorbenzol in langen, blauen Nadeln, die bei 213° schmelzen.

4·330 mg gaben 0·270 cm³ N (22°, 735 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₂₂N₂O₂: N = 6·70, gef. N = 6·97.

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Chlorbenzol, leicht in heißem. Schwefelsäure löst mit rotvioletter Farbe.

Die Darstellung dieser Verbindung aus dem obigen Chlornitroanthrachinon stößt auf Schwierigkeiten. Kocht man dasselbe nämlich mit *p*-Toluidin, so verfärbt sich zwar die anfangs helle Lösung sehr bald, doch konnten wir daraus kein reines Toluidoanthrachinon darstellen. Erst als wir nach den Angaben des D. R. P. 92.591 arbeiteten, gelang es ohne Schwierigkeiten. Es wurden 1 g Chlornitroanthrachinon, 1 g Zinnchlorür, 0·5 g Natriumcarbonat, 1 g Borsäure und 10 g *p*-Toluidin 3 Stunden erhitzt. Die Aufarbeitung der Schmelze geschah genau so, wie oben beschrieben. Das so dargestellte Di-*p*-Toluidoanthrachinon ist mit dem aus Chinizarin erhaltenen identisch. Es schmilzt bei 213°, ein Gemisch beider schmilzt ebenfalls bei dieser Temperatur. Damit ist auch bewiesen, daß das verwendete Chlornitroanthrachinon als 1-Chlor-4-Nitroanthrachinon anzusprechen ist.

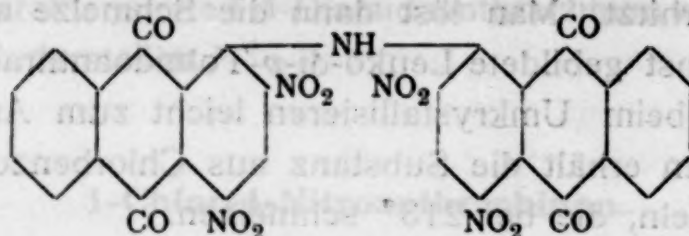
Die Kondensation des 1-Amino-4-Nitroanthrachinons mit dem 1-Chlor-4-Nitroanthrachinon geschah in bekannter Weise durch zwölfstündiges Erhitzen gleicher Teile der beiden Komponenten mit Kaliumcarbonat und Kupferchlorür in Nitrobenzollösung.

3·512 mg gaben 0·246 cm³ Stickstoff (14°, 726 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₃O₈N₃: N = 8·09, gef. N = 7·96.

Das so dargestellte 4-4'-Dinitroanthrimid ist mit dem durch Nitrieren erhaltenen vollständig identisch, womit die Konstitution des letzteren erwiesen ist.

4-4', 2-2'-Tetranitro-1-1'-Anthrimid.



Dieses erhält man, wenn man einen Teil fein gepulvertes 1-1'-Anthrimid in die fünffache Menge Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.5 einträgt und 1 Stunde am Wasserbade erwärmt. Bald beginnt sich das in der Säure schwer lösliche Nitroprodukt in roten, glänzenden Krystallen abzuscheiden. Man verdünnt nach dem Erkalten mit 15 Teilen Eisessig und saugt ab. Ausbeute zirka 80%. Beim Verdünnen der Mutterlauge erhält man eine geringe Menge einer roten, äußerst zersetzlichen Substanz, deren Reindarstellung uns nicht gelungen ist. Das Rohprodukt, das schon fast rein ist, wird aus Eisessig, in welchem es sehr schwer löslich ist, oder aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

- I. 0.1108 g gaben 0.2261 g CO₂ und 0.0198 g H₂O.
 - II. 0.1684 g gaben 16.9 cm³ feuchten Stickstoff (19°, 750 mm).
 - III. 4.046 mg gaben 0.406 cm³ Stickstoff (22°, 736 mm).
- In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₁O₁₂N₅: C = 55.16, H = 1.82, N = 11.50;
 gef. I. C = 55.65, H = 2.00,
 II. N = 11.34,
 III. N = 11.27.

Es entsteht also bei dieser Arbeitsweise ein Tetranitroanthrimid und dürfte dieses mit dem im D. R. P. 213.501 beschriebenen Nitrokörper identisch sein. Es ist leicht löslich in heißem Nitro- und Chlorbenzol, etwas schwerer in Eisessig. Es krystallisiert in rotorange gefärbten Nadeln. In kalter Schwefelsäure ist es in der Kälte unlöslich. In warmer Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in Blutrot umschlägt.

Die Konstitution dieser Substanz konnten wir allerdings nicht durch Synthese feststellen. Da man aber bei gelinder Nitrierung des 1-1'-Anthrimides ein 4-4'-Dinitroanthrimid erhält, so ist zu erwarten, daß sich primär auch bei energischer Nitrierung dieses Derivat bilden wird. Da das 4-substituierte

1-Aminoanthrachinon bei Versuchen, weitere Wasserstoffe zu ersetzen, auch stets in der 2-Stelle angegriffen wird, und da man ja nach einer Patentanmeldung der B. A. S. F. (Kl. 12.4, B. 73.033) bei der direkten Nitrierung von 1-Aminoanthrachinon auch ein Gemisch von 1-Amino-4-Nitroanthrachinon und 1-Amino-2-Nitroanthrachinon erhält und da man ferner durch Nitrieren von 1-Amino-4-Chloranthrachinon nach derselben Patentanmeldung 1-Amino-2-Nitro-4-Chloranthrachinon bekommt, so ist es mit größter Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß die Substanz die oben angegebene Konstitution besitzen wird. Sie ergibt sich auch durch die weiter unten zu besprechende Überführung des Tetranitroanthrimids in Diamidoindanthren.

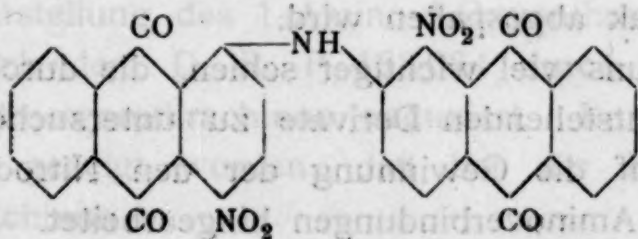
Nitrierung von 1-2'-Anthrimid.

Ein Dinitro-1-2'-Anthrimid erhält man beim Nitrieren von 1-2'-Anthrimid in Nitrobenzollösung nach D. R. P. 186.465. Wir haben 3 g fein gepulvertes Anthrimid in 20 cm³ Nitrobenzol suspendiert und 2 cm³ Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.5 eingetropft. Die Mischung wird dann 1 Stunde am Wasserbade erwärmt. Schon in der Hitze beginnt die Ausscheidung kleiner, gelber Krystalle, die man nach dem Erkalten abfiltriert und aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

6.104 mg gaben 0.423 cm³ Stickstoff (20°, 744 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₃O₈N₃: N = 8.07, gef. N = 7.91.

Das Dinitro-1-2'-Anthrimid ist schwer löslich in Eisessig und Chlorbenzol, leichter in Nitrobenzol, aus dem man es in orangefarbenen Blättchen erhält. In Schwefelsäure ist es schwer mit blutroter Farbe löslich. Die Konstitution konnten wir noch nicht durch Synthese beweisen. Aus dem Verhalten bei der Reduktion kann man schließen, daß sich die beiden Nitrogruppen in einer 1-Stellung befinden, daß es also wahrscheinlich ein 1'-4-Dinitro-1-2'-Anthrimid ist.

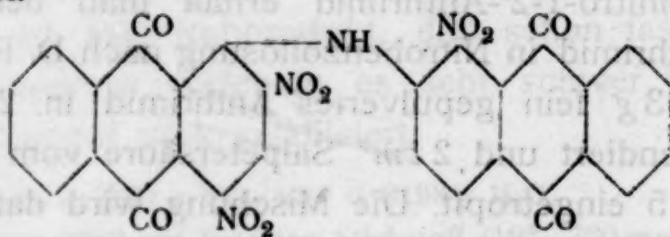


Nitriert man das 1-2'-Anthrimid nach den Angaben des D. R. P. 178.129, so erhält man ein Trinitroderivat. Wir haben das fein gepulverte Anthrimid in die fünffache Menge Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.5 in der Kälte eingetragen, dann wurde am Wasserbad erwärmt. Dabei löst sich das Anthrimid vollständig auf. Das in der Kälte abgeschiedene Nitroprodukt wird abgesaugt und aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

3.498 mg gaben 0.322 cm³ Stickstoff (23°, 727 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₂O₁₀N₄: N = 10.13, gef. 10.15.

Das so dargestellte Trinitro-1-2'-Anthrimid krystallisiert in gelben Nadelchen, die sich in Schwefelsäure mit roter Farbe lösen. Aus seinem Verhalten bei der Reduktion kann man schließen, daß es wahrscheinlich ein 2-4-1'-Trinitro-1-2'-Anthrimid ist.



Nitroderivate des 2-2'-Anthrimids haben wir bis jetzt noch nicht in reinem Zustande erhalten, da die Darstellung größerer Mengen reinen Anthrimids sehr mühsam ist und die Nitrierung des Rohproduktes nur geringe Ausbeute an krystallisierten Substanzen ergab.

Reduktion der Nitroanthrimide.

Behandelt man Nitroanthrimide mit alkalischen Reduktionsmitteln nach D. R. P. 178.129, so entstehen sehr bald grün oder blau gefärbte Lösungen der primär gebildeten Hydroxylaminoverbindungen. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich dann ein Niederschlag ab und gleichzeitig nimmt man wahr, daß Ammoniak abgespalten wird.

Da es uns viel wichtiger schien, die durch Ammoniakabspaltung entstehenden Derivate zu untersuchen, so haben wir nicht auf die Gewinnung der den Nitroderivaten entsprechenden Aminoverbindungen hingearbeitet.

Wir haben zunächst eine

Reduktion des 4-4'-Dinitro-1-1'-Anthrimids,

also des einfachsten, synthetisch dargestellten Anthrimids vorgenommen. Es wurde zu diesem Zwecke das Anthrimid mit überschüssiger alkalischer Zinnchlorürlösung längere Zeit gekocht. Die Lösung färbt sich grün und es scheidet sich zunächst das Diaminoanthrimid in dunklen Flocken ab. Als bald kann man eine Abspaltung von Ammoniak wahrnehmen. Diese ist erst nach achtstündigem Kochen beendet.

Wir haben das Ammoniak quantitativ bestimmt, indem wir die Reduktion in dem gewöhnlich für die Bestimmung von Ammoniak verwendeten Apparat vorgenommen haben. Das aus 0.4269 g abgespaltenem Ammoniak verbrauchte $16.07 \text{ cm}^3 \text{ } n_{10} \text{ HCl} = 0.02732 \text{ g NH}_3$.

1 Mol (= 519.1 g) spaltet also ab = 33.2 g NH_3 statt ber. 34.0 g NH_3 .

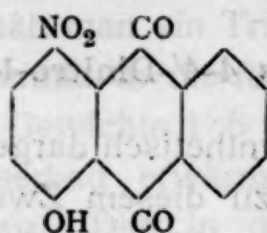
Bei der Reduktion sind also die beiden *p*-ständigen Nitrogruppen als Ammoniak abgespalten worden. Die entstandene Substanz, ein 4-4'-Dioxy-1-1'-Anthrimid, wird zunächst mit Salzsäure ausgefällt und zur weiteren Reinigung einigemal mit Alkohol und Xylol ausgekocht. Dann wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

5.752 mg gaben 0.138 cm^3 Stickstoff (19° , 724 mm).

In 100 Teilen ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$: N = 3.04, gef. N = 2.67.

Wir haben, um das so dargestellte 4-4'-Dioxy-1-1'-Anthrimid noch besser zu charakterisieren, auch die Synthese desselben ausgeführt. Es wurde nach den Angaben des D. R. P. 162.824 1-Amino-4-Oxyanthrachinon mit 1-Chlor-4-Oxyanthrachinon kondensiert.

Zur Darstellung des 1-Amino-4-Oxyanthrachinons haben wir das nach dem D. R. P. 163.024 durch Nitrieren dargestellte Nitrooxyanthrachinon reduziert. Damit ist gleichzeitig auch gezeigt worden, daß bei der Nitrierung von 1-Oxyanthrachinon

1-Nitro-4-Oxyanthrachinon

entsteht.

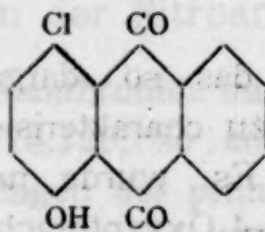
Es wurden 10 g Erythroxyanthrachinon in 100 cm^3 Schwefelsäure gelöst und diese Lösung zur Bildung des Borsäureesters mit 5 g Borsäure kurze Zeit erwärmt; nach dem Erkalten werden langsam 10 cm^3 50% Nitriersäure eingetragen. Man läßt noch 3 Stunden in der Kälte stehen und gießt dann auf Eis. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man die Substanz rein.

6.836 mg gaben 0.308 cm^3 Stickstoff (19°, 750 mm).

In 100 Teilen ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$: N = 5.21, gef. N = 5.32.

Das so dargestellte 1-Nitro-4-Oxyanthrachinon krystallisiert aus Eisessig in goldgelben Nadeln, die bei 267° schmelzen. In heißer Lauge löst es sich mit orangeroter Farbe. Bei der angegebenen Arbeitsweise entstehen Isomere nur in ganz untergeordneter Menge.

Durch Reduktion mit Schwefelnatrium erhielten wir das von Schmidt und Gattermann¹ dargestellte 1-Amino-4-Oxyanthrachinon.

1-Chlor-4-Oxyanthrachinon.

wurde durch Chlorieren von Erythroxyanthrachinon nach dem D. R. P. 131.403 dargestellt. Man löst 10 g Erythroxyanthrachinon in 200 g Eisessig und verdünnt mit 400 cm^3 Wasser, in dem man vorher 8 g Natriumchlorat gelöst hat. In die so

¹ Berl. Ber., 29, 2943 (1896); Wacker, Berl. Ber., 35, 3923 (1902).

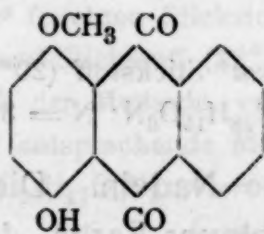
dargestellte Suspension von fein verteiltem Erythroxyanthrachinon werden bei Wasserbadtemperatur 12 cm^3 konzentrierter Salzsäure zugesetzt. Die gelbe Farbe des Oxyanthrachinons schlägt bald in Orange um. Nach dem Absaugen wird aus Eisessig umkrystallisiert.

6.277 mg gaben 3.476 mg AgCl.

In 100 Teilen ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$: Cl = 13.56, gef. Cl = 13.70.

Das so dargestellte 1-Chlor-4-Oxyanthrachinon ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Chlorbenzol. Es krystallisiert in orangegelben Nadeln, die bei 186° schmelzen. In heißer Lauge löst es sich mit roter Farbe. Bemerkenswert ist die große Beständigkeit dieser Verbindung. Man muß daher bei der Analyse besonders stark anheizen und langsam verbrennen, da sonst ein großer Teil unverändert über die glühenden Platinsterne destilliert.

Um die Stellung des Chlors zu ermitteln, haben wir dasselbe durch Methoxyl ersetzt. Es wurde 1 g der Verbindung nach dem D. R. P. 229.316 mit 2 g Kaliumhydroxyd und 25 cm^3 Methylalkohol 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 189°, die sich in Schwefelsäure mit roter Farbe lösen. Da die Substanz beim Verseifen Chinizarin lieferte, ist sie als Chinizarinmethyläther

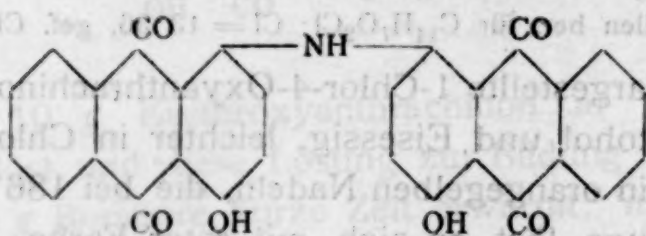


anzusprechen. Zur Verseifung wurde mit der 10fachen Menge Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure mehrere Stunden auf 140° erhitzt. Die schwere Verseifbarkeit ist bemerkenswert. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und das Chinizarin aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Es wurde als solches durch den Schmelzpunkt, Mischungsschmelzpunkt mit reinem Chinizarin und durch Vergleich seiner Lösung in Lauge mit einer solchen von reinem Chinizarin charakterisiert.

Man erhält also beim Chlorieren von Erythroxyanthrachinon 1-Chlor-4-Oxyanthrachinon, und zwar als einziges Produkt, frei von Isomeren.

Zur Darstellung des

4-4'-Dioxy-1-1'-Anthrims



wurden wie gewöhnlich die beiden Komponenten in Nitrobenzollösung unter Zusatz eines Kupfersalzes und eines salzsäurebindenden Mittels erhitzt. Die Reinigung des entstandenen Produktes ist etwas schwieriger, da von dem gesuchten Anthrimid nur wenig entsteht. Während unverändertes Chloroxyanthrachinon sehr leicht zu entfernen ist, muß man zur Beseitigung des nicht in Reaktion getretenen Aminooxyanthrachinons sehr lange (6 bis 8 Stunden) auf 250° im Vakuum erhitzen. Doch auch dann sind noch nicht alle Verunreinigungen wegsublimiert, wie aus den viel zu hohen Werten der Stickstoffbestimmung zu ersehen ist. Man kocht darum mit wenig Nitrobenzol aus und krystallisiert dann den ungelöst gebliebenen Anteil noch zweimal aus Nitrobenzol um.

6.095 mg gaben 0.169 cm³ Stickstoff (20°, 742 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₅O₆N: N = 3.04, gef. N = 3.15.

Violett schimmernde Nadeln. Dieses Oxyanthrimid löst sich in Nitrobenzol mit blauer Farbe, die Lösung in Schwefelsäure ist schön grün und schlägt auf Zusatz von Borsäure in Rotviolett um. In Alkalien löst es sich nur schwer mit violetter Farbe.

Wir haben nun das aus 4-4'-Dinitro-1-1'-Anthrims dargestellte Oxyanthrimid mit dem synthetisch erhaltenen verglichen und konnten feststellen, daß es sich in Schwefelsäure, Schwefelsäure und Borsäure und in Alkalien mit genau der gleichen Farbe löst. Nur die Farbe der Lösung

in Nitrobenzol war etwas verschieden. Während sich nämlich das synthetisch bereitete Oxyanthrimid darin rein blau löst, war die Lösung des aus dem Dinitroanthrimid dargestellten Produktes rotviolett. Diese Verschiedenheit ist wohl nur auf eine geringe Verunreinigung zurückzuführen.

Reduktion des 4-4'-2-2'-Tetranitro-1-1'-Anthrimids.

Behandelt man dieses Nitroanthrimid mit Zinnoxidkalkali, so erhält man eine blaugüne Lösung, aus der sich beim Kochen ein dunkler, blaugrüner Niederschlag abscheidet. Dabei werden 2 Moleküle Ammoniak abgespalten, quantitativ jedoch nur bei sehr langem, mindestens achtstündigem Kochen. Wir haben diese Ammoniakabspaltung genau so, wie früher angegeben, quantitativ gemessen.

Das aus 0.6530 g abgespaltene Ammoniak verbrauchte $21.59 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ HCl} = 0.0367 \text{ g NH}_3$.

1 Mol (= 609.1 g) spaltet ab 34.2 g NH_3 statt ber. 34.0 g NH_3 .

Nur bei sehr langem Kochen erhielten wir eine Substanz von konstanter Zusammensetzung. Sie wurde zunächst mit Salzsäure, dann wiederholt mit Alkohol und Xylol ausgekocht. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man 2- bis 3mal aus Nitrobenzol um.¹

- I. 5.085 mg gaben 12.65 mg CO_2 und 1.64 mg H_2O .
- II. 5.043 mg gaben 12.57 mg CO_2 und 1.64 mg H_2O .
- III. 0.1122 g gaben 7.8 cm^3 feuchten Stickstoff (17°, 734 mm).
- IV. 5.072 mg gaben 0.375 cm^3 Stickstoff (22°, 744 mm) mit Kaliumchlorat.
- V. 0.1345 g ergaben nach der Methode von Varrentrapp-Will eine 8.10 $\text{cm}^3 \text{ } \frac{n}{10}$ Salzsäure entsprechende Menge Ammoniak.

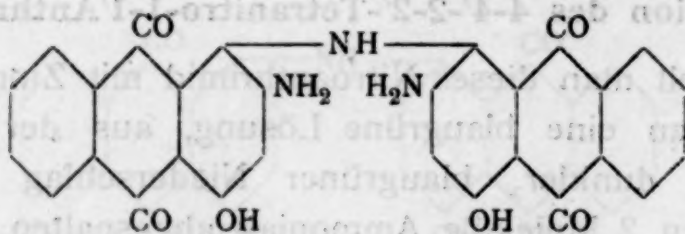
In 100 Teilen ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$: C = 68.25, H = 3.48, N = 8.54

- gef. I. C = 67.85, H = 3.61,
- II. C = 67.95, H = 3.64,
- III. N = 7.77, IV. N = 8.37, V. N = 8.42.

¹ Zur Analyse dieser äußerst schwer verbrennlichen Substanz möchten wir bemerken, daß wir bei der Dumas'schen N-Bestimmung nur bei Verwendung von Kaliumchlorat richtige Werte erhielten. (Siehe dazu Scholl, Berl. Ber., 43, 342 [1910].) Wir haben auch die alte Varrentrapp-Will'sche Methode versucht und bekamen sofort richtige Resultate. Es dürfte daher für schwer zersetzliche Substanzen diese Methode mit Vorteil anzuwenden sein. Siehe auch Grünhagen, A., 256, 289, 293 (1889).

Nimmt man an, daß die Reduktion analog der früher beschriebenen unter Abspaltung der beiden *p*-ständigen Nitrogruppen erfolgt, so kann man die Substanz als

4-4'-Dioxy, 2-2'-Diamido-1-1'-Anthrimid



ansprechen. Sie krystallisiert aus Nitrobenzol in undeutlichen, mikroskopisch kleinen, dunkelgrünen Nadelchen. In niedrig siedenden Lösungsmitteln ist dieses Amidooxyanthrimid äußerst schwer löslich, leichter in Nitrobenzol und Chinolin mit blaugrüner Farbe. Schwefelsäure löst mit gelbgrüner Farbe, Alkalien nur schwer mit rotvioletter Farbe. Die Küpe ist blaugrün gefärbt.

Daß wir es bei dem vorliegenden Derivat nicht mit einem Abkömmling des Indanthrens zu tun haben, ergab sich auch aus dem Verhalten bei der Oxydation. Während bekanntlich die stark gefärbten Indanthrenderivate bei gelinder Oxydation in gelbe Azinderivate übergehen, trat bei Behandlung unseres Produktes mit Oxydationsmitteln keine Aufhellung ein. Wir haben eine Lösung in Schwefelsäure mit einem großen Überschuß an Salpetersäure versetzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit sehr schön rotviolett. Nach zwölfstündigem Stehen wurde in Wasser gegossen. Es fielen dunkle Flocken aus, die nicht näher untersucht wurden. Auch bei Verwendung von Chromsäure erhält man dasselbe Resultat. Doch darf man in diesem Falle keinen zu großen Überschuß an Oxydationsmitteln anwenden, da sonst vollständige Verbrennung eintritt.

Der Versuch, aus dem Aminooxyanthrimid weiter Ammoniak abzuspalten¹ und so den Azinring zu schließen, gelang nicht.

¹ Nach Täubner, Berl. Ber., 24, 197 (1891).

Man erhält dieselbe Substanz übrigens auch, wenn man statt Zinnoxidkalki Schwefelnatrium als Reduktionsmittel anwendet. Setzt man das Kochen bis zur Beendigung der Ammoniakabspaltung fort, so erhält man die eben beschriebene Substanz.

Ganz anders verläuft die Reduktion in saurer Lösung. Läßt man in die siedende Lösung von Tetranitroanthrimid in Eisessig, Zinnchlorür, in konzentrierter Salzsäure gelöst, einfließen, so findet stürmische Reaktion statt. Die Flüssigkeit färbt sich grün und scheidet bald einen graugrünen Niederschlag ab. Nach einstündigem Kochen filtriert man heiß ab. Beim Waschen mit Wasser wird das ursprünglich ausgeschiedene Chlorhydrat zersetzt und die Farbe geht in Blaugrün über. Man kocht dann noch mit Xylol aus und krystallisiert aus Nitrobenzol um.

I. 4·236 mg gaben 10·99 mg CO₂ und 1·39 H₂O.

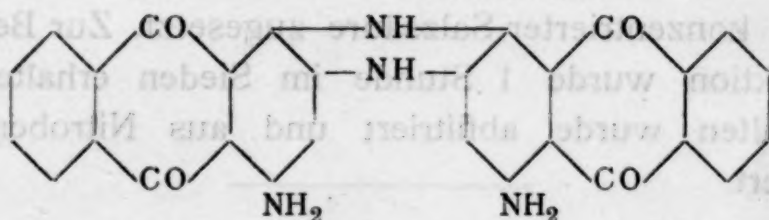
II. 5·608 mg gaben 0·581 cm³ N (24°, 748 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₆O₄N₄: C = 71·16, H = 3·42, N = 11·87.

gef. I. C = 70·76, H = 3·67,

II. N = 11·72

Das 4-4'-Diamidoindanthren



krystallisiert in kleinen grünen Nadelchen mit blauem Oberflächenschimmer. In kaltem Nitrobenzol ist es sehr schwer löslich, leichter in heißem mit grüner Farbe. Schwefelsäure löst mit rein grüner Farbe. Die Küpe ist ebenfalls grün gefärbt.

Reduktion des 1'-4-Dinitro-1-2'-Anthrimids.

Dieselbe wurde genau so ausgeführt, wie oben angegeben. Wir konnten feststellen, daß beide Nitrogruppen als Ammoniak abgespalten wurden.

Das aus 0·2370 g abgespaltene Ammoniak neutralisierte 8·89 cm³ $\frac{n}{10}$ HCl = 0·01512 g NH₃.

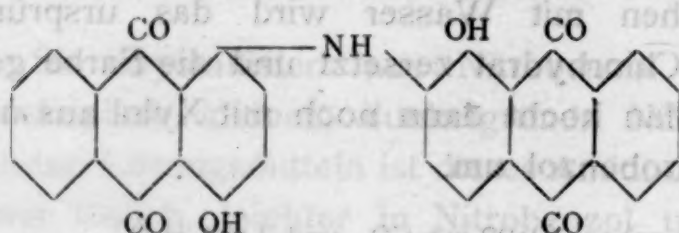
1 Mol ($= 519.1$) spaltet ab 33.1 g NH_3 statt ber. 34.0 g NH_3 .

Das Reduktionsprodukt wird mit Wasser und Salzsäure ausgekocht. Es ist schwer löslich in Chlorbenzol, leichter in heißem Nitrobenzol, mit braunroter Farbe. Braunrote Kryställchen.

6.085 mg gaben 0.162 cm³ Stickstoff (24° , 747 mm).

In 100 Teilen ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$: $\text{N} = 3.04$, gef. $\text{N} = 3.01$.

Das 1'-4-Dioxy-1-2'-Anthrimid



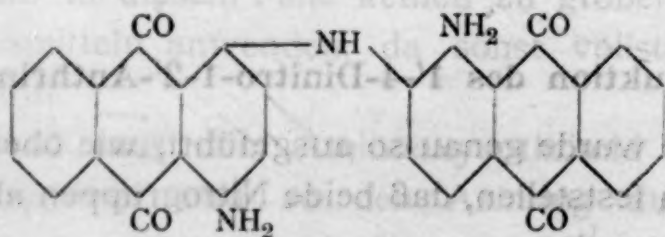
ist in Lauge mit rotvioletter, in Schwefelsäure mit bläulich-roter Farbe löslich.

Reduziert man das oben genannte Nitroanthrimid mit Zinnchlorür in saurer Lösung, so erhält man die entsprechende Aminoverbindung. Zu diesem Zwecke wurde das Nitroanthrimid in Eisessig gelöst und eine Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure zugesetzt. Zur Beendigung der Reduktion wurde 1 Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

3.678 mg gaben 0.295 cm³ Stickstoff (24° , 744 mm).

In 100 Teilen ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$: $\text{N} = 9.15$, gef. $\text{N} = 9.02$.

Das 1'-4-Diamido-1-2'-Anthrimid ist schwer löslich in Chlorbenzol, leichter in Nitrobenzol und krystallisiert daraus



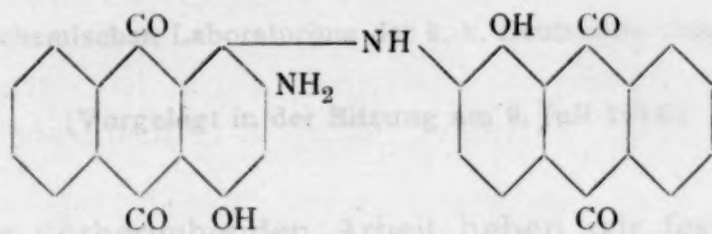
in braunen, glänzenden Kryställchen. Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe.

Wir haben also bei der Reduktion kein Azin erhalten, wie dies ja auch zu erwarten war.

Analog der beschriebenen Reduktion verläuft auch die des 2-4-1'-Trinitro-1-1'-Anthrimids. Es werden ebenfalls zwei Nitrogruppen als Ammoniak abgespalten.

Das aus 0.2038 g frei werdende Ammoniak neutralisierte $7.48 \text{ cm}^3 \text{ } n_{10} \text{ HCl} = 0.01272 \text{ g NH}_3$.

1 Mol (= 564.1) spaltet ab 35.2 g NH_3 statt ber. 34.0 g NH_3 .



Das so erhaltene 1'-4-Dioxy-2-Amido-1-2'-Anthrimid ist, nachdem es in üblicher Weise gereinigt worden ist, ein amorphes braunes Pulver, das sich in Schwefelsäure mit rotbrauner, in Alkalien mit rotvioletter Farbe löst.

4.460 mg gaben 0.256 cm^3 Stickstoff (19° , 748 mm).

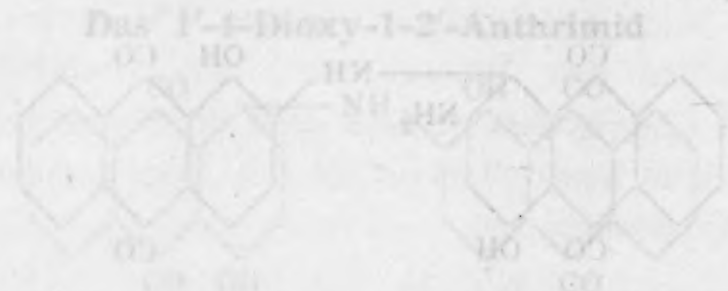
In 100 Teilen ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$: N = 5.93, gef. N = 6.60.



Die Synthese von Phenazin und von Phenazinderivaten aus Diphenylaminabkömmlingen ist zwar schon mehrfach beschrieben,¹ doch lassen bei den in Betracht kommenden

¹ N. I. I. Ber. Ber., 29, 3973, 3978 (1896). — Lindgren, J. Amer. Chem. Soc., 25, 572 (1903). — J. Th. Hawitt, Soc., 95, 372 (1918). — K. B. Ber., 40, 341 (1918).

Wir haben also bei der Reduktion kein Azin erhalten, was dies in auch zu erwarten war. Analog der beschriebenen Reduktion verhielt auch die des 2,4-Di-1-Nitro-1'-Anthrindols. Es werden ebenfalls zwei Nitrogruppen als Ammoniak abgespalten. Das aus 0.2088 g frei werdende Ammoniak nachträglich 7.48 cm³ bei 16° Hg = 0.01275 g NH₃ 1 Mol (= 264.1) spaltet ab 33.2 g NH₃ statt der 34.0 g NH₃.



Das so erhaltene 1'-4-Dioxy-2-Anthrindol ist nachdem es in üblicher Weise gereinigt worden ist, ein amorphes braunes Pulver, das sich in Schwefelsäure mit rotbrauner, in Alkalien mit rotvioletter Farbe löst. Es schmilzt bei 250°C, siedet bei 340°C. In 100 Teilen bei 25°C: H₂O 1:1, N 1:1. Zur Bestimmung des Stickstoffgehalts wurde ein Stückchen in Salzsäure gelöst und nach Erhitzen auf 100°C im Vakuum zur Trockne gedampft. Nach Entfarnen des Salzes im Vakuum erhalten wir ein weißes Pulver, das bei 250°C schmilzt und bei 340°C siedet. Das so erhaltene 1'-4-Dioxy-2-Anthrindol ist ein amorphes braunes Pulver, das sich in Schwefelsäure mit rotbrauner, in Alkalien mit rotvioletter Farbe löst. Es schmilzt bei 250°C, siedet bei 340°C. In 100 Teilen bei 25°C: H₂O 1:1, N 1:1.

Das 1'-4-Dioxy-2-Anthrindol ist schwerlich in Wasser löslich, es kristallisiert aus verdünnter Salzsäure in Form von Nadeln, die bei 250°C schmelzen und bei 340°C siedet.



Das 1'-4-Dioxy-2-Anthrindol ist schwerlich in Wasser löslich, es kristallisiert aus verdünnter Salzsäure in Form von Nadeln, die bei 250°C schmelzen und bei 340°C siedet.

Eine neue Synthese des Phenazins

von

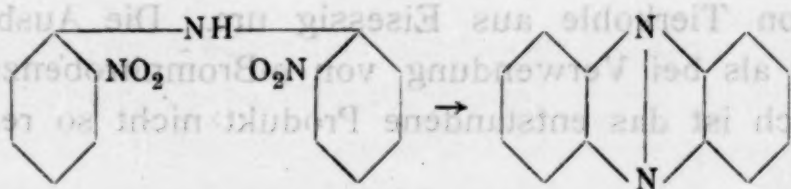
Alfred Eckert und Karl Steiner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

In der vorhergehenden Arbeit haben wir festgestellt, daß Nitroanthrimide bei Reduktion in alkalischer Lösung Ammoniak abspalten und in Oxyanthrimide übergehen, während bei Anwendung saurer Reduktionsmittel Indanthrenderivate gebildet werden.

Wir haben bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten des 2-2'-Dinitrodiphenylamins bei der Reduktion untersucht. Bei Reduktion in alkalischer Lösung haben wir in diesem Falle keine Abspaltung von Ammoniak nachweisen können. Behandelt man aber das 2-2'-Dinitrodiphenylamin mit Zinnchlorür und Salzsäure, so erhält man in sehr guter Ausbeute Phenazin, das man nach dieser Methode leicht rein und in großer Menge darstellen kann.



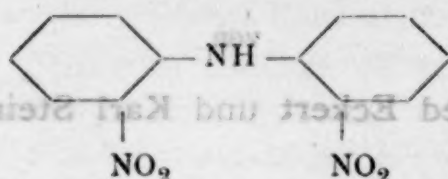
Die Synthese von Phenazin und von Phenazinderivaten aus Diphenylaminabkömmlingen ist zwar schon mehrfach gelungen,¹ doch lassen bei den in Betracht kommenden

¹ Nietzki, Berl. Ber., 28, 2975, 2978 (1895). — Lindgaard, Inaug. Diss., Basel 1893. — J. Th. Hewitt, Soc., 95, 577. — Kehrmann und Havas, Berl. Ber., 46, 341 (1913).

Methoden entweder die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig oder die Ausgangsmaterialien sind schwer zu beschaffen.

Experimenteller Teil.

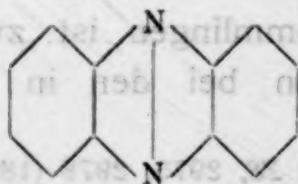
2-2'-Dinitrodiphenylamin



haben wir bequemer als Juillard¹ durch Kondensation von *o*-Nitroanilin mit *o*-Brom- oder *o*-Chlornitrobenzol dargestellt.

• 3 g *o*-Nitroanilin, 5 g *o*-Bromnitrobenzol, 1.5 g Natriumkarbonat und eine Spur Kupferchlorür werden, innigst gemischt, 3 bis 4 Stunden auf 180° erhitzt. Die Reaktion beginnt schon bei niedriger Temperatur. Nach beendeter Kohlendioxydentwicklung kocht man das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol um. Die Ausbeute ist quantitativ. Fp. 169°. Die sonstigen Eigenschaften stimmen vollständig mit den von Juillard angegebenen überein. An Stelle des *o*-Bromnitrobenzols kann auch *o*-Chlornitrobenzol verwendet werden, nur ist es nötig, etwas länger und höher zu erhitzen. Man destilliert dann mit Wasserdampf die unverändert gebliebenen Ausgangsmaterialien ab und krystallisiert das Rohprodukt unter Zusatz von Tierkohle aus Eisessig um. Die Ausbeute ist schlechter als bei Verwendung von *o*-Bromnitrobenzol (etwa 70%), auch ist das entstandene Produkt nicht so rein.

Zur Darstellung von Phenazin



¹ Bull. (3), 33, 1178 (1905).

haben wir 1 Teil 2-2'-Dinitrodiphenylamin, in Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 2 Teilen Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure versetzt. Schon nach kurzem Kochen färbt sich die Flüssigkeit intensiv blaugrün.¹ Zur Beendigung der Reaktion kocht man noch eine Stunde und dampft dann zur Trockene ein. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die entstandene chinhydronartige Verbindung von Phenazin und Dihydrophenazin oxydiert. Als Oxydationsmittel kann man Kaliumpermanganat, Braunstein, Eisenchlorid oder Wasserstoffsuperoxyd verwenden. Man versetzt z. B. mit gerade soviel Wasserstoffsuperoxyd, daß die grüne Färbung verschwindet und schüttelt nach gelindem Erwärmen die jetzt mißfarbige, blaue Flüssigkeit mit Äther aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers krystallisiert man aus Alkohol um. Fp. 171°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Phenazin blutrot.

6·208 mg gaben 0·856 cm³ N (24°, 744 mm).

In 100 Teilen ber. für C₁₂H₈N₂: N = 15·56, gef. N = 15·51.

¹ Phenazin gibt mit Zinnchlorür eine blaugrüne Färbung. Claus, A., 168, 1 (1873); Hinsberg und Garfunkel, A., 292, 258 (1896).

Einleitung.

In den vorhergehenden Mitteilungen wurde gezeigt, daß die kinetischen Temperaturkoeffizienten der Jodäugenreaktionen mit den Wärmetönungen der Gleichgewichtsreaktionen Jod + Hypojodit und Jod + Jodat in formelmäßiger Beziehung stehen. Unter einem hat sich die Notwendigkeit ergeben, unsere bisherigen Vorstellungen über die Veränderlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, die in der sogenannten R. G. T. Regel ihren Ausdruck finden, einer gründlichen

¹ Vgl. Monatshefte für Chemie, 38 (1867), 519; 39 (1868), 51; 42 (1871), 187, 189 und 515; 43 (1872), 69, 35 (1874), 697.

Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite.¹

VIII.

Die Temperaturkoeffizienten der reziproken Reaktionen des Jod-Jodat- gleichgewichtes

von

Anton Skrabal.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Karl Franzens-Universität zu Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1914.)

Inhalt: Einleitung. Bildung von Jodat aus Jod und aus Trijodion. Jodatbildung in Karbonat-Birkarbonat-Lösung. Jodatbildung in Acetat-Lösung. Jodatzерfall in Essigsäure-Acetat-Lösung. Jodatzерfall in Monophosphat-Diphosphat-Lösung. Jodatzерfall in Flußsäure-Fluorid-Lösung. Jodatzерfall in Sulfat-Bisulfat-Lösung. Jodatzерfall in Cadmiumjodid-Lösung. Allgemeines über die Temperaturkoeffizienten. Zusammenfassung.

Einleitung.

In den vorhergehenden Mitteilungen wurde gezeigt, daß die kinetischen Temperaturkoeffizienten der Jodlaugenreaktionen mit den Wärmetönungen der Gleichgewichtsreaktionen $\text{Jod} \rightleftharpoons \text{Hypoiodit}$ und $\text{Jod} \rightleftharpoons \text{Jodat}$ in formelmäßiger Beziehung stehen. Unter einem hat sich die Notwendigkeit ergeben, unsere bisherigen Vorstellungen über die Veränderlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, die in der sogenannten R. G. T. Regel ihren Ausdruck finden, einer gründlichen

¹ Vgl. Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319; 30 (1909), 51; 32 (1911), 167, 185 und 815; 33 (1912), 99; 35 (1914), 697.

Revision zu unterziehen. Bevor auf die mannigfachen Konsequenzen der neuen Erkenntnis eingegangen wird, soll letztere aber vornächst auf eine breitere experimentelle Basis gestellt werden, was Aufgabe vorliegender Untersuchung ist.

Bekanntlich war es van 't Hoff,¹ welcher zuerst darauf aufmerksam gemacht hat, »daß der Quotient der Geschwindigkeiten bei gleichen Temperaturintervallen von Reaktion zu Reaktion meistens wenig differiert und für 10° ziemlich oft in die Nähe von 2 bis 3 fällt«. Für das Verhältnis $k_{t+10} : k_t$, das van 't Hoff als »Geschwindigkeitsquotienten oder Geschwindigkeitsverhältnis für 10°« bezeichnet hat, hat sich später die Bezeichnung »Temperaturkoeffizient«² eingebürgert und obige Erfahrungstatsache ist unter dem Namen »Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel« oder kurz R. G. T. Regel in Abhandlungen und in Lehr- und Handbücher übergegangen.

Gleichzeitig hat van 't Hoff gezeigt, »daß in der großen Mehrheit der beobachteten Fälle das Geschwindigkeitsverhältnis für 10° mit steigender Temperatur abnimmt«.

Die Dunkelreaktionen bei hoher Temperatur zeigen ein ähnliches Verhalten wie die später untersuchten Lichtreaktionen, die ebenfalls durch einen von Eins nur wenig verschiedenen Temperaturkoeffizienten charakterisiert sind.³

An dem Tatsachenbestand hat sich seither nichts von Wesentlichkeit geändert. Die äußersten Grenzen haben sich zwar etwas erweitert,⁴ doch kann man den Anschluß an die Erfahrung wieder herstellen, indem man der R. G. T. Regel die Form gibt: Die Temperaturkoeffizienten meßbarer

¹ Vgl. z. B. J. H. van 't Hoff, Vorlesungen, 1. Heft (Braunschweig 1898), p. 222 ff.

² Diese Bezeichnungsweise soll, obwohl sie keine ganz glückliche ist, denn mit diesem Namen wäre besser der Differentialquotient $\frac{dk}{dT}$ oder $\frac{d \ln k}{dT}$ zu belegen gewesen, auch im folgenden beibehalten werden, nachdem sie sich, wie erwähnt, das Bürgerrecht ersessen hat.

³ Vgl. z. B. J. Plotnikow, Photochemie, Halle a. S. 1910, p. 115.

⁴ Von den Enzymreaktionen soll hier abgesehen werden.

Reaktionen liegen im allgemeinen zwischen 1 und 7 und häufen sich zwischen 2 und 3.¹

Das Verhältnis der Temperaturkoeffizienten zweier Reaktionen oder — wie van't Hoff sagt — die »Ausweichung« ist daher im allgemeinen von der Größenordnung 10^0 , im äußersten Falle $10^{\pm 1}$.

Die stärkste Ausweichung ist nach van't Hoff² bei reziproken Umwandlungen, welche von großen Wärmetönungen begleitet sind, zu erwarten. Bezeichnet man die Geschwindigkeitskonstanten zweier inverser, zu einem Gleichgewicht führenden Reaktionen mit k und k' , so gilt für zwei um 10° auseinanderliegende Temperaturen

$$\ln \left(\frac{k'}{k} \right)_{T+10} - \ln \left(\frac{k'}{k} \right)_T = \frac{10 Q}{RT(T+10)}$$

oder, da

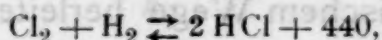
$$\frac{k'_{T+10}}{k'_T} = \tau' \quad \text{und} \quad \frac{k_{T+10}}{k_T} = \tau,$$

$$\ln \frac{\tau'}{\tau} = \frac{10 Q}{RT(T+10)}$$

Für Q in Ostwald'schen Kalorien³ wird $R = 0.01985$ und

$$\log \frac{\tau'}{\tau} = \frac{218.8 Q}{T(T+10)} \quad (*)$$

Nehmen wir mit van't Hoff für Q einen der höchsten Werte, Salzsäurebildung und Spaltung:



so wird für $T = 273$ die Ausweichung $\tau' : \tau = 17.6$.

Also auch in diesem extremen Falle, der der Messung weder der Gleichgewichtslage, noch der Geschwindigkeit nach zugänglich ist, und für welchen nebenbei bemerkt die gemachte Voraussetzung der Reziprozität nicht zutrifft,⁴ ist die Ausweichung immer noch von der Größenordnung 10.

¹ Vgl. J. von Halban, Habilitationsschrift, Würzburg 1909.

² L. c. p. 231.

³ Auf diese Einheit beziehen sich alle folgenden Wärmetönungen.

⁴ Vgl. Abegg-Auerbach, Handbuch anorg. Chem. IV, 2 (1913) p. 112. Die Reziprozität besteht hingegen bei der analogen Jod-Wasserstoff-Reaktion (ibid. 414, M. Bodenstein), doch ist hier das Q sehr klein und damit wieder die Ausweichung gering.

Überlegungen, die lediglich die thermodynamischen Gesetze der Reaktionsisotherme (Massenwirkungsgesetz) und Reaktionsisochore (Veränderlichkeit der Konstante des Massenwirkungsgesetzes mit der Temperatur) sowie das kinetische Fundamentalgesetz, wonach die Geschwindigkeit potenzierten Konzentrationen proportional ist, zur Grundlage haben, führen jedoch zu einer Gleichung, aus welcher hervorgeht, daß die Ausweichung unter Umständen von weit höherer Größenordnung als $10^{\pm 1}$ sein kann.

Ihren Ausgang nehmen diese Überlegungen von der Tatsache, wonach es möglich ist, Konzentrationen und damit Gleichgewichtskonstante auf kinetischem Wege zu ermitteln. Auch nach diesem Verfahren lassen sich Gleichgewichtskonstante oder potenzierte Werte derselben als Quotient zweier Geschwindigkeitskoeffizienten darstellen, doch hat das Verfahren mit der dynamischen Auffassung des chemischen Gleichgewichtes nichts zu tun, indem die beiden Reaktionen, aus deren Geschwindigkeitskoeffizienten das Gleichgewicht sich ermittelt, auch gleichgerichtet sein können und es in der Regel auch sind.

Inauguriert wurde dieses Verfahren durch W. Ostwald und S. Arrhenius,¹ welche aus der Beschleunigung säure- oder alkaliempfindlicher Reaktionen Wasserstoff- und Hydroxylionkonzentrationen und damit die Affinitätskonstanten schwacher Säuren und Basen und die Hydrolysenkonstanten ihrer Salze auf kinetischem Wege herleiteten. Aber nicht nur einfache Dissoziationsgleichgewichte, sondern — wie ich vor kurzem gezeigt habe² — auch die Konstanten sehr komplizierter Oxydations-Reduktionsgleichgewichte lassen sich nach dem gleichen Prinzip kinetisch ermitteln.

Um ganz klar zu sein, soll dieses Prinzip an einem einfachen Beispiel dargetan werden. Nehmen wir an, als säureempfindliche Reaktion liege die Zuckerinversion vor, deren Verlauf bekanntlich durch das Zeitgesetz

¹ Literatur bei S. Arrhenius, Theorien der Chemie, 2. Aufl. (Leipzig 1909), p. 153 und 200.

² Vgl. die Mitteilungen V und VI und Zeitschr. für Elektrochemie, 17 (1911), 665.

$$-\frac{d[Z]}{d\vartheta} = k[H\cdot][Z], \quad (1)$$

worin ϑ die Zeit, k eine Konstante und die Klammerausdrücke Konzentrationen bedeuten, geregelt ist. Um den Wert von k zu erfahren, untersuchen wir die Inversionsgeschwindigkeit in Gegenwart einer starken Säure, die wir in erster Annäherung als vollständig dissoziiert annehmen wollen.

Ein zweitesmal soll die Zuckerinversion in essigsaurer Lösung untersucht werden. Am einfachsten liegen die Dinge, wenn wir nicht Essigsäure allein, sondern letztere neben Natriumacetat anwenden, weil dann nach der Lage der Affinitätskonstante der Essigsäure (ihre Formel soll der Kürze halber HAc geschrieben werden) die Konzentration von $H\cdot$ gegenüber den Konzentrationen von HAc und Ac' verschwindend klein ist.¹ Wir werden dann das Zeitgesetz finden

$$-\frac{d[Z]}{d\vartheta} = k' \frac{[HAc]}{[Ac']} [Z], \quad (2)$$

worin wir für $[HAc]$ die »analytische Konzentration« der Essigsäure und für $[Ac']$ in erster Annäherung die Konzentration des angewandten Acetats setzen können.

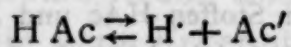
Zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten k und k' der beiden Zeitgesetze (1) und (2) muß die Beziehung bestehen

$$\frac{k'}{k} = K, \quad (3)$$

worin K die Dissoziationskonstante der Essigsäure bedeutet:

$$K = \frac{[H\cdot][Ac']}{[HAc]}. \quad (4)$$

Die in Essigsäure-Acetatlösung verlaufende Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang, dessen Zeitgleichung durch (1) beschrieben ist, das sich rasch einstellende, praktisch einseitige Gleichgewicht



¹ Daß damit die Inversionsgeschwindigkeit unmeßbar klein wird, hat nichts zur Sache.

vorgelagert ist. Setzen wir den Wert von $[H\cdot]$ aus Gleichung (4) in Gleichung (1) ein, so ergibt sich das Zeitgesetz (2):

$$-\frac{d[Z]}{dt} = k[H\cdot][Z] = k \frac{K[HAc]}{[Ac']} [Z] = k' \frac{[HAc]}{[Ac']} [Z].$$

Im Falle der Essigsäure-Acetatlösung verläuft die Reaktion in einem Medium, das in bezug auf den die Geschwindigkeit bestimmenden Stoff Wasserstoffion komplexer Natur ist.

Ist die Dissoziationskonstante K der Essigsäure nicht bekannt, so können wir den Wert derselben aus den gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten k und k' nach Gleichung (3) berechnen und haben somit eine Gleichgewichtskonstante aus kinetischen Größen hergeleitet.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der Ermittlung der Gleichgewichte $\text{Jod} \rightleftharpoons \text{Jodid} + \text{Hypoiodit}$ und $\text{Jod} \rightleftharpoons \text{Jodid} + \text{Jodat}$ auf kinetischem Wege, nur mit dem Unterschied, daß wir hier die in der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion auftretenden Stoffe (im Falle der Zuckerinversion das Wasserstoffion) nicht kennen, sondern ihre Existenz ad hoc annehmen müssen. In eine ähnliche Zwangslage wären wir im Falle der Zuckerinversion versetzt, wenn das Wasserstoffion sehr unbeständig sein würde, d. h. wenn starke Säuren unbekannt wären. Inversionsversuche mit verschiedenen schwachen Säuren und ihren Salzen würden dann zwar die Existenz des Stoffes $H\cdot$ aus kinetischen Gründen wahrscheinlich machen, wir hätten aber keine Mittel, die Affinitätskonstanten dieser schwachen Säuren auf kinetischem Wege zu erfahren. Dagegen würden wir aber immer noch imstande sein, die Gleichgewichtsbedingungen der schwachen Säuren und ihrer Salze untereinander kinetisch zu ermitteln. Zu diesem Zwecke messen wir wieder die Inversionsgeschwindigkeit, das einmal z. B. in einer Essigsäure-Acetatlösung (Zeitgleichung 2), das anderemal z. B. in einer Borsäure-Boratlösung, wobei wir das analoge Zeitgesetz

$$-\frac{d[Z]}{dt} = k'' \frac{[HBO_2]}{[BO_2']} [Z] \quad (5)$$

erhielten. Aus der Form der beiden Zeitgleichungen (2) und (5) schließen wir auf den »Mechanismus« der Reaktionen und gelangen zur naheliegenden aber hypothetischen¹ Annahme, daß beide Reaktionen über den hypothetischen, instabilen Stoff $H\cdot$ verlaufen, daß sich dieser Zwischenstoff nach $HAc \rightleftharpoons H\cdot + Ac'$, beziehungsweise $HBO_2 \rightleftharpoons H\cdot + BO_2'$ im Gleichgewicht befindet mit den der Konzentration nach meßbaren Stoffen HAc und Ac' , beziehungsweise HBO_2 und BO_2' und daß schließlich bei beiden Reaktionen der Vorgang

¹ Wir setzen immer voraus, daß starke Säuren unbekannt wären.

$$\frac{-d[Z]}{d\theta} = k[H\cdot][Z]$$

geschwindigkeitsbestimmend ist. Setzen wir in diese Gleichung für $[H\cdot]$ den Wert aus

$$[H\cdot][Ac'] = k_1[HAc],$$

beziehungsweise

$$[H\cdot][BO_2'] = k_2[HBO_2],$$

so erhalten wir

$$\frac{-d[Z]}{d\theta} = k k_1 \frac{[HAc]}{[Ac']} [Z] = k' \frac{[HAc]}{[Ac']} [Z],$$

beziehungsweise

$$\frac{-d[Z]}{d\theta} = k k_2 \frac{[HBO_2]}{[BO_2']} [Z] = k'' \frac{[HBO_2]}{[BO_2']} [Z],$$

und hieraus

$$k k_1 = k'$$

$$k k_2 = k''.$$

Durch Division dieser beiden Gleichungen fällt das unbekannte k heraus und die Elimination von k_1 und k_2 ergibt das Gleichgewicht

$$\frac{k'}{k''} = \frac{[Ac'] [HBO_2]}{[HAc] [BO_2']} = \text{konstant.}$$

Wir haben somit das Gleichgewicht zwischen Borsäure, Borat, Essigsäure und Acetat ermittelt und als Quotienten zweier Geschwindigkeitskoeffizienten dargestellt.

Der Gedankengang, welcher der kinetischen Bestimmung der Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen des Jods zugrunde liegt, und der, welcher uns soeben bei der kinetischen Ermittlung des Gleichgewichtes $HBO_2 + Ac' \rightleftharpoons HAc + BO_2'$ dienlich war, ist ganz derselbe.

Ganz allgemein: Aus den Geschwindigkeitskoeffizienten zweier Reaktionen mit dem nämlichen geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang muß sich immer ein Gleichgewicht berechnen lassen.

Kehren wir wieder zur Zuckerinversion in mineralsaurer, beziehungsweise Essigsäure-Acetat-Lösung zurück, so läßt sich — und hier setzt die neue Erkenntnis ein — sehr leicht zeigen, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktion in diesen beiden Lösungen notwendig ein anderer sein muß.

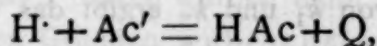
Zu diesem Zwecke setzen wir die Gleichung (3) für zwei um 10° auseinanderliegende Temperaturen an und erhalten durch Division der beiden Gleichungen:

$$\frac{\frac{k'_{T+10}}{k'_{T+10}}}{\frac{k'_{T+10}}{k_T}} = \frac{K_{T+10}}{K_T}, \quad (5)$$

worin der Zähler des linksseitigen Bruches der Temperaturkoeffizient der in Essigsäure-Acetat-Lösung verlaufenden Zuckerinversion, der Nenner der Temperaturkoeffizient der in Gegenwart von Mineralsäure vor sich gehenden Reaktion ist. Bezeichnen wir diese beiden Temperaturkoeffizienten mit τ' , beziehungsweise τ , so lautet Gleichung (5):

$$\frac{\tau'}{\tau} = \frac{K_{T+10}}{K_T}. \quad (6)$$

Ist Q die Wärmetönung der Reaktion



also die Assoziationswärme der Essigsäure (d. i. die Dissoziationswärme mit entgegengesetztem Vorzeichen), so ergibt die Gleichung der Isochore:

$$\ln \frac{K_{T+10}}{K_T} = \frac{10 Q}{R T(T+10)} \quad (7)$$

und (7) in (6) eingesetzt:

$$\frac{\tau'}{\tau} = e^{\frac{10 Q}{R T(T+10)}} \quad (8)$$

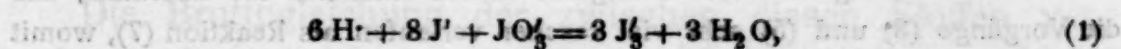
Wir setzen dabei voraus, daß sowohl die Temperaturkoeffizienten τ und τ' als auch die Assoziationswärme Q der Essigsäure innerhalb einer Temperaturspanne von 10° von

der Temperatur unabhängig ist, was praktisch ungefähr zutrifft.¹

Aus der Formel (8) ist zu ersehen, daß nur dann $\tau' = \tau$, wenn $Q = 0$ ist. Nachdem aber chemische Reaktionen von einer Wärmetönung begleitet sind, so wird im allgemeinen τ' von τ verschieden sein müssen. Und zwar ist $\tau' > \tau$, wenn $Q > 0$ und $\tau' < \tau$, wenn $Q < 0$. In unserem Falle ist Q ungefähr $+6$, woraus sich für $T = 273 + 25$ ergibt: $\tau' : \tau = 1.034$. Diese Ausweichung ist so gering, daß sie innerhalb des Fehlers fällt, mit welchem die Messungsergebnisse bei Bestimmung von Temperaturkoeffizienten in der Regel behaftet sind.

Die Ausweichung wird hingegen sehr beträchtlich, wenn die Wärmetönung Q der Komplexbildungsreaktion sehr groß ist, wenn der in einen Komplex übergeführte Stoff nach einer höheren Potenz am Zeitgesetze teilnimmt oder wenn mehrere der am Zeitgesetze teilhabenden Stoffe in Komplexformen übergeführt werden.

Um dies wieder an einem Beispiel darzutun, wählen wir die von S. Dushman² gemessene Reaktion der Bildung von Jod aus Jodat und Jodid in saurer Lösung



die dem Zeitgesetze gehorcht

$$\frac{-d[\text{JO}_3']}{dt} = k [\text{H}^+]^2 [\text{J}']^2 [\text{JO}_3']. \quad (2)$$

Durch Zusatz einer hinreichenden Menge von z. B. Natriumsuccinat ($\text{Na}_2 \text{Su}$) kann das Reaktionsgemisch im Sinne der Reaktion



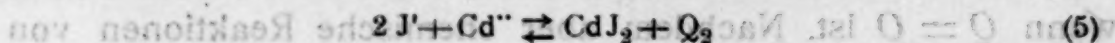
in bezug auf Wasserstoffion komplex gemacht werden. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion sei

$$\frac{[\text{H}^+][\text{Su}'']}{[\text{HSu}']} = k_1. \quad (4)$$

¹ Auf die Veränderlichkeit der Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur komme ich im 10. Kapitel vorliegender Arbeit, auf die allgemeine Funktion $k = f(T)$ in einer folgenden Untersuchung zurück.

(²) Journ. of physic. Chem. 8 (1904), 453.

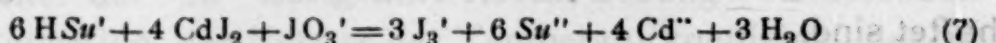
Fügen wir noch dem Reaktionsgemisch eine hinreichende Menge eines stark dissoziierten Cadmiumsalzes hinzu, so wird ersteres zufolge Verlaufes z. B. der Reaktion



auch in bezug auf Jodion komplex. Die Konstante dieser Komplexbildungsreaktion sei

$$\frac{[\text{J}]^2 [\text{Cd}'']}{[\text{CdJ}_2]} = k_2 \quad (6)$$

Die Gleichung der zwischen den Komplexstoffen verlaufenden Reaktion wird lauten



und das entsprechende Zeitgesetz

$$\frac{-d[\text{JO}_3']}{dt} = k' \frac{[\text{HSu}']^2 [\text{CdJ}_2]}{[\text{Su}']^2 [\text{Cd}'']} [\text{JO}_3'] \quad (8)$$

Zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten der Zeitgesetze (2) und (8) wird die Beziehung bestehen müssen

$$\frac{k'}{k} = k_1^2 k_2 \quad (9)$$

Voraussetzung für die Richtigkeit dieses Ansatzes ist abermals, daß die Vorgänge (3) und (5) sehr viel rascher verlaufen als Reaktion (7), womit während der ganzen Zeit Gleichgewicht in Bezug auf (3) und (5) besteht.

Setzen wir Gleichung (9) wieder für zwei um 10° auseinander liegende Temperaturen an, so erhalten wir durch Division

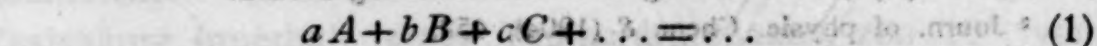
$$\frac{\tau'}{\tau} = \frac{\left(\frac{k_1(T+10)}{k_1(T)} \right)^2 \frac{k_2(T+10)}{k_2(T)}}{\quad} \quad (10)$$

und hieraus

$$\ln \frac{\tau'}{\tau} = \frac{10(2Q_1 + Q_2)}{RT(T+10)} \quad (11)$$

Im gewählten Beispiel ist $Q_1 = 18.2$ und Q_2 ungefähr 32.7 (vgl. Kapitel 9) woraus sich für $T = 273 + 25$ berechnet: $\tau' : \tau = 1.48$. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion (7) muß daher ein- und einhalbmals so groß sein als der der Reaktion (1), ein Unterschied, der bereits merklich ist.

Führen wir nunmehr diese Betrachtungen ganz allgemein durch. Es sei die Reaktion



gegeben und das Zeitgesetz dieser Reaktion laute

$$v = k[A]^m[B]^n \dots [X]^x[Y]^y \dots \quad (2)$$

Die Stoffe X, Y... fehlen in der Bruttogleichung (1), sie wirken also als »Katalysatoren«. Die Summe

$$(m+n+q+\dots+x+y+\dots)$$

ist dann die sogenannte »Reaktionsordnung«. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion (1) sei τ .

Die am Zeitgesetz (2) teilnehmenden Stoffe sollen nun nach rasch und praktisch vollständig verlaufenden Reaktionen

$$\left. \begin{aligned} A &= A_0 + Q_1 \\ B &= B_0 + Q_2 \\ &\dots \\ X &= X_0 + q_1 \\ Y &= Y_0 + q_2 \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

in die Komplexformen $A_0, B_0, \dots, X_0, Y_0, \dots$ übergeführt werden.

Die Bruttogleichung der zwischen diesen Stoffen verlaufenden Reaktion lautet

$$a A_0 + b B_0 + c C_0 + \dots = \dots \quad (4)$$

und ihr Zeitgesetz

$$v = k'[A_0]^m[B_0]^n \dots [X_0]^x[Y_0]^y \dots \quad (5)$$

Zwischen dem Temperaturkoeffizienten τ' der Reaktion (4) und dem der Reaktion (1) gilt dann die Beziehung

$$\ln \frac{\tau'}{\tau} = \frac{10}{RT(T+10)} (mQ_1 + nQ_2 + \dots + xq_1 + yq_2 + \dots) \quad (**)$$

oder

$$\frac{\tau'}{\tau} = e^{\frac{10}{RT(T+10)} (mQ_1 + nQ_2 + \dots + xq_1 + yq_2 + \dots)} \quad (***)$$

Von der van't Hoff'schen Formel (*) auf p. 1159 unterscheidet sich unsere Gleichung (**) prinzipiell dadurch, daß letztere mit der dynamischen Auffassung des chemischen Gleichgewichtes nichts zu tun hat und daher einer weitgehenden Anwendbarkeit und Überprüfung fähig ist, formell aber dadurch, daß an Stelle der einfachen Wärmetönung in der van't Hoff'schen Gleichung eine Summe von multiplen Wärmetönungen tritt.

Demgemäß sind nach der Gleichung (**) sehr viel größere Ausweichungen zu erwarten. Für 25° C., bei welcher Temperatur die Mehrzahl der kinetischen Messungen vorgenommen zu werden pflegt, geht Gleichung (**) über in

$$\log \frac{\tau'}{\tau} = \frac{\Sigma \sigma Q}{408} = 0.002463 \Sigma \sigma Q, \quad (***)$$

wenn wir der Kürze halber setzen

$$m Q_1 + n Q_2 + \dots + x q_1 + y q_2 + \dots = \Sigma \sigma Q,$$

und für eine Reaktion achter Ordnung

$$(m+n+\dots+x+y+\dots=8)$$

wird die Ausweichung $10^{\pm 2}$, wenn

$$Q_1 = Q_2 = \dots = q_1 = q_2 = \dots = \pm 100,$$

und $10^{\pm 8}$, wenn $Q_1 = \dots = q_1 = \dots = \pm 400$.

Aus diesen Ausweichungen geht hervor, daß Reaktionen denkbar sind, deren Temperaturkoeffizient ungeheuer groß, als auch solche, deren Koeffizient äußerst klein ist. Aus unserer Formel (**) ist ferner herauszulesen, daß Reaktionen mit derart extremen Temperaturkoeffizienten in der Regel mit außerordentlich kleiner Geschwindigkeit verlaufen werden. Es besteht daher im allgemeinen wenig Hoffnung, solche Reaktionen messend verfolgen zu können.

Die Gründe der Unmeßbarkeit solcher Reaktionen können zweifacher Art sein. Wenn wir von einer meßbaren Reaktion ausgehen und vornächst nur die Stoffe in Komplexformen überführen, welche wohl am Zeitgesetz, nicht aber an der

Bruttogleichung teilnehmen, so ändert sich nur die Geschwindigkeit der Reaktion, und zwar im Sinne kleinerer Geschwindigkeitswerte. Führen wir hingegen Stoffe, die am Zeitgesetz und an der Bruttogleichung teilnehmen, in Komplexe über, so ändert sich nicht nur die Geschwindigkeit der Reaktion, sondern auch deren schließliche Gleichgewichtslage, und zwar im Sinne der inversen Reaktion, so daß mit der Geschwindigkeit auch der Umsatz äußerst klein wird. Die Reaktion ist dann unmeßbar sowohl aus kinetischen wie aus statischen Gründen. Nach allem haben wir extreme Temperaturkoeffizienten bei solchen Reaktionen zu suchen, die an der Grenze der Meßbarkeit liegen.

Mit der Verschiebung des Gleichgewichtes geht selbstredend auch eine solche der Wärmetönung der Bruttoreaktion Hand in Hand. War Q die Wärmetönung der ursprünglichen Reaktion (1), so ist die Wärmetönung U der zwischen den Komplexstoffen verlaufenden Reaktion (4):

$$U = Q - (a Q_1 + b Q_2 + c Q_3 + \dots). \quad (****)$$

Bei Reaktionen mit extremen Temperaturkoeffizienten wird Q in der Regel klein gegenüber der Klammersumme sein, so daß das U dem Vorzeichen und Werte nach im wesentlichen durch die Komplexbildungswärmen und die Molekülkoeffizienten der Bruttogleichung bestimmt wird.

Im folgenden soll die Gleichung (***) an Reaktionen hoher Ordnung experimentell überprüft werden. Ich wählte zu diesem Zwecke die nach dem Zeitgesetz C (vgl. Mitteilung V) verlaufende Reaktion der Bildung von Jodat aus Trijodion, eine Reaktion, die 13. Ordnung ist und in dieser Hinsicht unter den bisher aufgedeckten Zeitgesetzen den extremsten Fall vorstellt. Weil aber dieses Zeitgesetz den Charakter eines Grenzesetzes besitzt, die kinetischen Verhältnisse zufolge simultaner Vorgänge sehr kompliziert liegen, so wählte ich als zweites, einfaches und daher überzeugenderes Beispiel die inverse Reaktion des Jodaterfalls, deren von Dushman aufgezeigtes Zeitgesetz (5. Ordnung) innerhalb des bisher untersuchten Konzentrationsbereiches streng erfüllt ist.

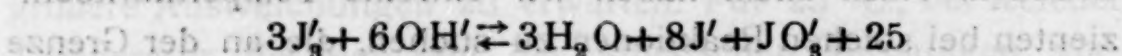
Bildung von Jodat aus Jod und aus Trijodion.

Wie in Mitteilung V gezeigt wurde, sind die Zeitgesetze

$$\frac{d[\text{JO}_3']}{dt} = K_c \frac{[\text{OH}']^4 [\text{J}_3']^3}{[\text{J}]^6} \quad (C)$$

$$\frac{-d[\text{JO}_3']}{dt} = K_d \frac{[\text{J}]^2 [\text{JO}_3']}{[\text{OH}']^2} \quad (D)$$

der reziproken Reaktionen

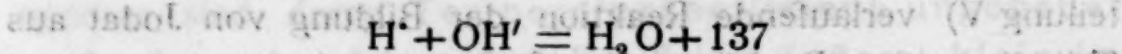


miteinander durch die Relationen verknüpft:

$$\frac{K_c}{K_d} = \frac{[\text{JO}_3'] [\text{J}]^8}{[\text{J}_3']^3 [\text{OH}']^6} = K = \text{konstant für konst. Temp.}$$

$$\ln \frac{\tau_c}{\tau_d} = \frac{10 \times 25}{RT(T+10)}$$

Die Konstanten des Zeitgesetzes D sind im allgemeinen sehr viel genauer zu ermitteln als die des Zeitgesetzes C , das, wie schon erwähnt, ein Grenzesetz ist. Wir wollen daher letztere aus ersteren nach obigen Gleichungen berechnen. Es wird im folgenden gezeigt werden, daß τ_d für mineralsaure Lösungen den Wert 1.25 besitzt. Fassen wir letztere Lösung als komplex in bezug auf OH' auf, so berechnet sich aus der Komplexbildungswärme



der Wert von τ_d für Laugenlösungen und 25° nach

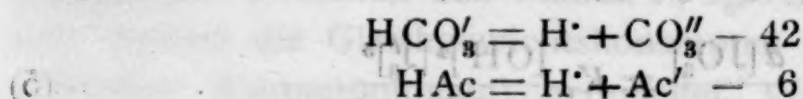
$$\log \frac{\tau_d}{1.25} = \frac{2 \times 137}{406}$$

zu 5.91. Hieraus berechnen sich für die Koeffizienten τ_c des Zeitgesetzes C

für Lösungen von: OH' $\text{HCO}_3' + \text{CO}_3''$ $\text{HAc} + \text{Ac}'$ H'

die Werte von τ_c (25°): 5.13 44.3 100 115,

denen neben der Neutralisationswärme 137 die Dissoziationswärmen

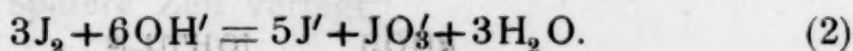
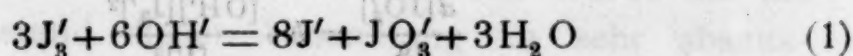


zugrunde liegen.

(6) Der Laugenwert von τ_c (berechnet $5 \cdot 13$) wurde in Mitteilung VI experimentell zu zirka 4 ermittelt. Die Abweichung zwischen Rechnung und Experiment liegt noch innerhalb der Versuchsfehler. Dagegen wurde in Mitteilung V der Karbonat-Bikarbonatwert (berechnet $44 \cdot 3$) experimentell nicht unwesentlich zu klein gefunden ($20 \cdot 6$ und $26 \cdot 2$), doch liegt auch hier die Abweichung in der Richtung, welche im Hinblick auf den Charakter der Zeitgleichung C als Grenzesetz zu erwarten ist. Im folgenden soll versucht werden, den Grenzbedingungen, unter welchen das Zeitgesetz C zu Recht besteht, näherzukommen und die für Karbonatlösungen und Acetatlösungen berechneten Temperaturkoeffizienten ($44 \cdot 3$, beziehungsweise 100) experimentell zu verifizieren.

(7) Die in der Einleitung angestellten theoretischen Überlegungen lassen auch die Form der Zeitgesetze und die kinetischen Konstanten der Reaktion Jod \rightarrow Jodat voraussehen und berechnen, falls das Jod im Reaktionsgemisch nicht als Trijodion, sondern als solches (J_2) vorliegt.

Für diese zwei Fälle lauten die Bruttogleichungen



Das Trijodion ist nun als komplex in bezug auf J_2 aufzufassen, und zwar im Sinne der Gleichung



Besteht während des Reaktionsverlaufes Gleichgewicht nach

$$\frac{[\text{J}_2][\text{J}']}{[\text{J}_3']} = k = 1 \cdot 3 \times 10^{-3} \quad (25^\circ), \quad (4)$$

so sind die Beziehungen der Geschwindigkeitskonstanten der Zeitgesetze der Vorgänge (1) und (2)

$$\frac{d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K_c \frac{[\text{OH}']^4 [\text{J}'_3]^3}{[\text{J}]^6} \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K'_c \frac{[\text{OH}']^4 [\text{J}_2]^3}{[\text{J}]^3} \quad (6)$$

durch die Gleichung

$$\frac{K_c}{K'_c} = k^3, \quad (7)$$

die der Temperaturkoeffizienten durch die Gleichung

$$\log \frac{\tau_c}{\tau'_c} = \frac{10 \times 3 \times 37.5}{2.3RT(T+10)} = \frac{3 \times 37.5}{406} = 0.2772 (25^\circ) \quad (8)$$

geregelt.

Aus letzterer ergibt sich

$$\tau'_c = 0.528 \tau_c \quad (9)$$

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion (2) muß also 0.528 mal so groß sein als der der Reaktion (1).¹

¹) Analog gelten für den Verlauf der Reaktion (1) und (2) nach Zeitgesetz B die Zeitgleichungen

$$\frac{d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K_b \frac{[\text{OH}][\text{J}_3]^2}{[\text{J}]^3}$$

$$\frac{d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K_{b'} \frac{[\text{OH}][\text{J}_2]^2}{[\text{J}]}$$

und die zugehörigen Beziehungen

$$\frac{K_b}{K_{b'}} = k^2$$

$$\log \frac{\tau_b}{\tau_{b'}} = \frac{2 \times 37.5}{406} = 0.1848 (25^\circ)$$

oder

$$\tau_{b'} = 0.653 \tau_b$$

Bisher wurden auf kinetischem Wege die Gleichgewichtsbedingungen zwischen den Stoffen J' , J'_3 , JOH und JO'_3 (und zwar sowohl die Gleichgewichtskonstanten als auch die betreffenden Wärmetönungen) hergeleitet. Wenn es gelingen würde, den Verlauf der Reaktion (2) nach Zeitgesetz B' oder C' experimentell zu realisieren, so wären damit gleichzeitig das Trijodiongleichgewicht und die zugehörige Wärmetönung kinetisch ermittelt, indem sich dann diese Größen z. B. nach Gleichung (7) und (8) aus kinetischen Daten berechnen ließen. Damit wären aber sämtliche, bisher auf statischem, elektromotorischem und kalorimetrischem Wege ermittelten Gleichgewichtsgrößen auch auf kinetischem Wege in Erfahrung gebracht und zwischen der Statik und Kinetik des ganzen Komplexes der Jodlaugenreaktionen und der inversen Vorgänge wäre restlos ein zahlenmäßiger Zusammenhang hergestellt.

Leider sind dahin gerichtete Versuche, die auf meine Veranlassung im hiesigen Institut angestellt wurden, ergebnislos geblieben. Die Schwierigkeiten liegen in der Isolierung der Reaktion (2), indem, je nach den Versuchsbedingungen (Konzentration von OH' und J'), neben J_2 immer entweder J'_3 oder JOH vorhanden ist, so daß die simultanen Vorgänge $J_2 \rightarrow JO'_3$ und $J'_3 \rightarrow JO'_3$, beziehungsweise $J_2 \rightarrow JO'_3$ und $JOH \rightarrow JO'_3$ resultieren. Die Messung der simultanen Reaktionen $J_2 \rightarrow JO'_3$ und $J'_3 \rightarrow JO'_3$ würde zwar auch zu den gewünschten kinetischen Daten führen, doch wurde sie als von dem Gegenstand dieser Abhandlung zu sehr abseitsliegend auf eine spätere Zeit vertagt.

Jodatbildung in Karbonat-Bikarbonat-Lösung.

Die Messung der Geschwindigkeit erfolgte bei konstanten Konzentrationen von Hydroxylion und Jodion. Damit letztere wirklich als konstant hingestellt werden konnten, mußten im Hinblick auf die hohen Potenzen von $[OH']$ und $[J']$ im Zeitgesetze die angewandten Mengen von Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ und KJ gegenüber derjenigen von J_2 sehr groß bemessen werden. Durch eine einfache Über-

schlagsrechnung kann man sich davon überzeugen, daß sie bei den folgenden Versuchen tatsächlich hinreichend groß gewählt worden sind. Den Messungen lag der Gedanke zugrunde, dem Charakter des Zeitgesetzes C als Grenzzgesetz Rechnung zu tragen und durch allmähliche Verringerung der Geschwindigkeit, die mit den Konzentrationen und der Temperatur außerordentlich variabel ist, das Gebiet zu erreichen, wo die Koeffizienten dritter Ordnung eben konstant zu werden beginnen. Die Endglieder dieser Versuchskette sind die Versuche 1 bis 6. Die Analysenmethode ist dieselbe wie in Mitteilung V. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer Lösung von As_2O_3 in $NaHCO_3$ fixiert und der Überschuß an arseniger Säure mit einer ungefähr $1/200$ normaler Jodlösung zurückgemessen. Weil sich die einzelnen Versuche über mehrere Tage erstrecken und der Titer derartiger Jodlösungen mit der Zeit rasch abnimmt, mußte derselbe bei jeder Messung durch Einstellung gegen eine $1/100$ normale Thiosulfatlösung bestimmt werden.

Es bedeuten:

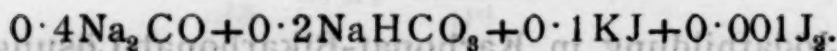
Δt Zeitdifferenz je zweier aufeinander folgender Messungen in Minuten;

i Wirkungswert von 100 cm^3 Reaktionsgemisch in Kubikzentimeter einer ungefähr $1/200$ normaler Jodlösung;

f Faktor dieser Jodlösung für $1/100$ normal;

c Laufende Konzentration in Kubikzentimetern $1/100$ normaler Lösung pro 100 cm^3 des Reaktionsgemisches.

Versuchsreihe.



1. Versuch.

$$t = 18.0^\circ$$

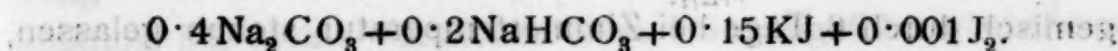
Δt	i	f	c	$10^7 k_3$
170	37.47	0.5099	19.09	—
930	36.05	0.5099	18.38	6.37
1440	30.97	0.5047	15.63	6.10
2920	26.32	0.4974	13.09	6.06
	21.32	0.4869	10.38	5.90

2. Versuch.

$$t = 25.3^\circ$$

$\Delta\theta$	i	f	c	$10^7 k_3$
—	41.66	0.5008	20.86	—
120	31.08	0.5008	15.56	76.5
1380	11.54	0.4907	15.66	98.1
2520	7.20	0.4765	13.43	107.0

Versuchsreihe.



3. Versuch.

$$t = 18.0^\circ$$

$\Delta\theta$	i	f	c	$10^7 k_3$
—	40.91	0.5099	20.86	—
1020	39.89	0.5047	20.13	0.835
1440	38.83	0.4974	19.31	0.745
2900	37.33	0.4869	18.17	0.600

4. Versuch.

$$t = 25.0^\circ$$

$\Delta\theta$	i	f	c	$10^7 k_3$
—	43.30	0.4806	20.80	—
220	40.97	0.4806	19.68	6.18
1060	33.73	0.4749	16.02	6.21
1455	28.33	0.4657	13.20	6.33
2940	20.00	0.5137	10.27	6.37
5730	15.38	0.4942	7.60	6.84

5. Versuch.

$$t = 32.5^\circ$$

$\Delta\theta$	i	f	c	$10^7 k_3$
—	45.48	0.4404	20.03	—
95	35.53	0.4404	15.65	83.7
185	26.63	0.4404	11.73	81.7
250	20.63	0.4404	9.09	96.6
910	13.70	0.4265	5.84	94.6
1885	9.05	0.4120	3.73	112.9

6. Versuch.

$$t = 32.5^\circ$$

Δt	t	f	c	$10^3 k_3$
—	24.60	0.4404	10.83	—
215	20.23	0.4404	8.91	94.5
240	17.13	0.4404	7.54	104.3
910	12.78	0.4265	5.45	88.4
1880	8.83	0.4120	3.64	111.2

Nach Vollendung des Versuches 3 wurde das Reaktionsgemisch durch 6 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann rasch auf 32.5° erhitzt und in dieser Lösung die Geschwindigkeit der Jodatbildung weiter verfolgt. Das Ergebnis dieser Messung bildet Versuch 6. Die Übereinstimmung der Konstanten von Versuch 5 und 6 beweist die Reproduzierbarkeit der Versuche.

Die Versuche teilen sich deutlich in zwei Gruppen. Bei den relativ raschen Reaktionen (2, 4, 5 und 6) zeigen die Konstanten dritter Ordnung einen merklichen Anstieg, welcher offenbar noch auf die Nähe des Zeitgesetzes B , also auf den teilweisen Verlauf der Reaktion nach dieser Zeitgleichung zurückzuführen ist. Die Koeffizienten der langsamen Reaktion (1 und 3) weisen hingegen ein deutliches Gefälle auf, das viel zu groß ist, um durch Versuchsfehler erklärt werden zu können. Um den Grad dieses Gefälles zu beurteilen, muß man bei Vergleichen auf den Bruchteil des Ablaufes bedacht nehmen. Dann zeigt sich, daß das Gefälle bei der Reaktion des Versuches 1 eben merklich, bei der zehnmal langsameren Reaktion des Versuches 3 aber schon ganz ungeheuer ist.

Eine derartige Bremsung der Reaktion ist nur schwer zu erklären. Nehmen wir an, es trete bei den ganz langsamen Reaktionen neuerlich ein Zeitgesetzwechsel ein, und berechnen wir das n , für welches k_n eben konstant zu werden beginnt, so finden wir bei Versuch 3, daß dies bei $n = 7$ der Fall wird.¹

¹ Dieser Wechsel in der Ordnung ist nicht mit dem zu vergleichen, welcher bei der Reaktion $J_2 \rightarrow JO_2$ in Mitteilung V beobachtet werden konnte. Während dort die Ordnungszahl bei weitgehender Variation der Konzentrationen, der Temperatur und der Geschwindigkeit innerhalb der engen

Eine derart hohe Ordnung ist ganz unwahrscheinlich. Auch nicht durch die Nähe des Gleichgewichtes und den Einfluß der Gegenreaktion ist das Gefälle zu erklären. Für die Versuche 3 bis 6 berechnet sich nämlich für die Gleichgewichtskonzentration von J'_3 — von der Temperatur nur wenig abhängig — in der Einheit der Versuche die Größenordnung 10^{-2} . Wenn nun auch zugegeben werden muß, daß dieser Wert von der Wahrheit sehr entfernt sein kann — alle Fehler, auch die der Hilfsgrößen, treten mit hohen Potenzen in die Rechnung — so ist zu bedenken, daß sich der Einfluß der Gegenreaktion bei allen Versuchen 3 bis 6 in ungefähr gleichem Maße geltend machen müßte, während wir nach dem Ergebnis unserer Messungen diesen Einfluß nur für den 18°-Versuch konzedieren könnten. Es liegt also hier ein noch zu lösendes Problem vor und ich beabsichtige, durch neue, subtile Messungen, die sehr zeitraubend zu werden versprechen, die Verhältnisse zu klären. Vielleicht werden diese Messungen zur Notwendigkeit führen, unsere Vorstellungen über den Verlauf sehr langsamer Reaktionen in der Nähe ihres Gleichgewichtes einer Revision zu unterziehen.

Ziehen wir zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten nur jene Reaktionen heran, die über einen größeren Konzentrationsbereich ein annähernd konstantes k_3 ergeben haben, so ergeben die Maximalwerte¹ der Versuche 1 und 2 $\tau = 47.7$ und die der Versuche 4 und 5 $\tau = 42.1$.

Grenzen 2 bis 3 verblieb, tritt hier bei relativ geringfügiger Verlangsamung der Reaktion ganz unvermittelt ein rasches und — wie es scheint — unbegrenztes Anwachsen der Ordnungszahl auf.

¹ Die Berechnung aus dem Maximalwert hat, unabhängig von allen Vorstellungen über die Ursache der Inkonstanz des Koeffizienten, ihre mathematische Begründung, denn es ist dies der Wert, für welchen der Differentialquotient des gewählten, unter den gegebenen Verhältnissen geeigneten Maßes k_3 der Geschwindigkeit nach der unabhängig Variablen (z. B. der Zeit) ebenso gleich Null ist wie für $k_3 = \text{konstant}$. Leider fällt bei den einzelnen Versuchen der Maximalwert außerhalb des Beobachtungsbereiches, so daß das berechnete τ immerhin mit einer nicht unerheblichen Unsicherheit behaftet ist, die aber dadurch wieder einigermaßen wettgemacht wird, daß wir nur solche Messungen heranziehen, welche ein wenigstens annähernd konstantes k_3 ergeben haben.

Im Mittel erhalten wir also

$$\tau = 45,$$

in Übereinstimmung mit dem berechneten Werte $\tau = 44.3$. Diese Übereinstimmung ist in Hinblick auf die komplizierten Verhältnisse eine mehr oder weniger zufällige, läßt aber unzweifelhaft erkennen, daß der gefundene Koeffizient sicher von der Größenordnung des berechneten ist.

Um uns davon zu überzeugen, daß unsere Reaktionen tatsächlich dem Zeitgesetze C gehorchen, berechnen wir noch aus Versuch 4 (25°) die Konstante K_c und aus ihr das Jod-Jodatgleichgewicht. Aus der Wasserkonstante 10^{-14} und der zweiten Dissoziationsstufe der Kohlensäure (Literatur in Mitteilung VI) ergibt sich:

$$K_c = \frac{6.84 \times 10^{-7} \times (2 \times 10^4)^2 \times (1.5 \times 10^{-1})^6}{(3.4 \times 10^{-4})^4} = 2.33 \times 10^{11}.$$

Aus der von Dushman für die inverse Reaktion bei 0° in mineralsaurer Lösung gefundenen Geschwindigkeitskonstanten 0.84×10^{10} und dem für eine H⁺-Ionenlösung geltenden Temperaturkoeffizienten 1.25 ergibt sich für eine Alkalilösung und 25° der Geschwindigkeitskoeffizient:

$$K_d = 1.47 \times 10^{-18}.$$

Aus diesen beiden Koeffizienten berechnet sich das Jod-Jodatgleichgewicht für 25° auf kinetischem Wege nach

$$\frac{[\text{JO}_3][\text{J}]^8}{[\text{J}_3][\text{OH}]^6} = \frac{K_c}{3K_d} = 5.3 \times 10^{28},$$

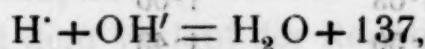
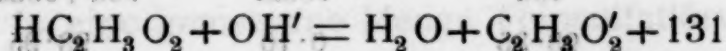
in bester Übereinstimmung mit dem statischen Werte 6×10^{28} . Der neue Wert von K_c liefert im Verein mit dem neuen Wert von K_d eine besser stimmende Gleichgewichtskonstante als der Wert $K_c = 1.5 \times 10^{11}$ der Mitteilung VI. Wir wollen daher für die beiden Geschwindigkeitskoeffizienten als letztes und bestes Ergebnis annehmen:

$$K_c = 2.3 \times 10^{11} \quad (25^\circ)$$

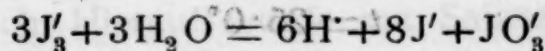
$$K_d = 1.5 \times 10^{-18} \quad (25^\circ).$$

Jodatbildung in Acetat-Lösung.

Daß in einer jodgesättigten Lösung von Natriumacetat Jodatbildung nach einer meßbaren, zu einem Gleichgewicht führenden Reaktion stattfindet, haben die Untersuchungen von E. Abel¹ gelehrt. Unter den von letzterem Forscher eingehaltenen Versuchsbedingungen verläuft die Jodatbildung nach- und nebeneinander aus unterjodiger Säure, Jod und Trijodion. Den folgenden Versuchen lag die Absicht zugrunde, durch Anwendung entsprechender Jodionkonzentrationen die Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ für sich zu isolieren und den für diesen nach Zeitgesetz C in Acetatlösung verlaufenden Vorgang rechnerisch vorauszusehenden, ungewöhnlich hohen Temperaturkoeffizienten experimentell zu verifizieren. Zuzufolge der geringen Dissoziationswärme der Essigsäure oder — was auf dasselbe hinausläuft — des geringen Unterschiedes der Neutralisationswärmen der Essigsäure einerseits und der Mineralsäuren andererseits:



ist dieser Temperaturkoeffizient nur unwesentlich kleiner als jener, den die Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ in mineralsaurer Lösung haben würde. Mit der experimentellen Verifizierung des ersteren wird auch letzterem alle Unwahrscheinlichkeit genommen, was darum bemerkenswert ist, weil die Reaktion in mineralsaurer Lösung



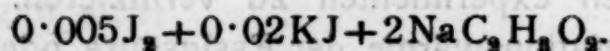
zufolge der Langsamkeit ihres Verlaufes, namentlich aber zufolge der außerordentlichen Kleinheit des Umsatzes — bekanntlich findet die Reaktion im Hinblick auf die Vollständigkeit ihres Verlaufes im Sinne von rechts nach links eine ausgedehnte analytische Anwendung — wahrscheinlich niemals wird gemessen werden können.

¹ Nernst-Festschrift, Halle a. S. 1912, p. 1.

Mit der mit Absicht angewandten großen Jodionkonzentration geht eine Verschiebung der Gleichgewichtslage der zu messenden Reaktion nach der Seite der Ausgangsprodukte Hand in Hand. Um den Umsatz meßbar zu gestalten, war es notwendig, durch Anwendung hoher Acetat- und Jodkonzentrationen und durch Vermeidung eines Essigsäurezusatzes die durch das Jodion bewirkte Gleichgewichtsverschiebung wieder zu paralysieren.

Von den angestellten Zeitversuchen greife ich die folgenden vier als die zweckdienlichsten und durchsichtigsten heraus.

Versuchsreihe.



1. Versuch.

$$t = 20.85^\circ$$

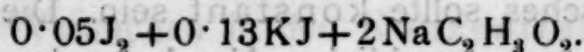
δ	Jod	Jodat	Jod+Jodat
—	93.85	0.10	93.95
52	94.03	1.00	95.03
97	91.50	1.43	92.93
293	91.60	2.59	94.19
538	91.91	3.28	95.18
1551	88.88	4.73	93.61
2931	86.50	5.65	92.15
5751	83.28	6.59	89.87
∞	—	(13.56)	—

2. Versuch.

$$t = 25.0^\circ$$

δ	Jod	Jodat	Jod+Jodat
—	92.32	0.35	92.67
22	92.80	1.38	93.98
61	90.94	2.36	93.30
101	90.91	2.95	93.86
258	89.72	4.34	94.06
508	88.58	5.46	94.04
1513	84.72	7.40	92.12
2898	77.25	8.45	85.70
∞	—	(17.82)	—

Versuchsreihe.



3. Versuch.

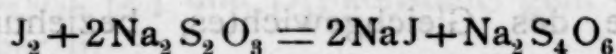
4. Versuch.

$$t = 20.8^\circ$$

$$t = 25.1^\circ$$

g	Jodat	g	Jodat
—	0.20	—	0.27
15	0.38	18	1.08
67	1.00	51	2.12
133	1.65	89	2.84
297	2.55	249	4.58
517	3.00	471	5.90
1507	4.08	1443	7.78
4449	5.35	2856	9.03
10072	6.28	5679	10.00
∞	(11.82)	∞	(15.62)

Zwecks Fixierung des reagierenden Systems wurde demselben eine Probe mittels einer Pipette entnommen. Zur halben Ablaufzeit der letzteren vor Beginn einer vollen Minute wurde die Probe in eine gemessene Menge Thiosulfatlösung, die hinreichte, um die Hauptmenge des Jods zu reduzieren, einfließen gelassen. Die mit dem Verlauf der Reaktion



verknüpfte Vermehrung von Jodion und Verminderung von Jod bewirkt die vollkommene Sistierung der Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$. Dann wurde der Probe Stärkelösung zugesetzt und mit Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung zu Ende titriert. Der Verbrauch an Thiosulfat entspricht der Menge des Jods im Reaktionsgemisch. Hierauf wurde mit Salzsäure stark angesäuert und das nunmehr ausgeschiedene Jod, das der Menge des gebildeten Jodats äquivalent ist, wurde neuerlich mit Thiosulfat gemessen. Der Salzsäurezusatz wurde derart bemessen, daß nach dem Austitrieren des Jodatjods mit Thiosulfat auf erneutem Zusatz von Salzsäure keine Jodausscheidung mehr stattfand. Die Jodkonzentration ist in obigen Tabellen nur bei den Versuchen 1 und 2 angeführt, bei den Versuchen 3 und 4 kann dieselbe als konstant angenommen werden.

Die Summe »Jod + Jodat« oder der »saure Titer« des Reaktionsgemisches sollte konstant sein. Die gegen Schluß der Reaktionen sehr merkliche Abnahme des sauren Titors ist auf Jodverdampfung zurückzuführen, die — obwohl in mit gutschließenden Stöpseln versehenen Kolben gearbeitet wurde — bei den über Tage sich erstreckenden Messungen unvermeidlich ist. Die letzten Werte der einzelnen Versuche sind daher nur wenig genau. Aber auch die Anfangswerte des sauren Titors weisen Schwankungen auf, welche zeigen, daß dieser nicht genauer als bis auf 2% bestimmbar ist. Die Ursache liegt in der Analysenmethode. Bei Gegenwart von viel Jodkalium oder sehr hoher Elektrolytkonzentration (in unserem Falle Natriumacetat) reagiert nämlich Jod mit Stärke nur zu einem Teil unter Bildung blauer Jodstärke, während ein anderer Teil rote Jodstärke¹ bildet. Beide zusammen liefern violette Farbentöne. Beim Einfließenlassen von Thiosulfat reagiert letzteres mit der blauen Jodstärke rascher als mit der roten und die Folge ist, daß gegen Ende der Titration eine braunrote bis gelbe Lösung vorliegt, deren Entfärbung durch Thiosulfat nur langsam und unscharf erfolgt.

Die Nähe des Gleichgewichtes, beziehungsweise die Gegenreaktion ist auf den Verlauf unserer Reaktionen, auch gegen Ende derselben, ohne merklichen Einfluß. Wurde nämlich den Reaktionsgemischen eine Probe entnommen und diese mit Thiosulfat austitriert, so zeigte die resultierende Lösung selbst nach 24stündigem Zuwarten keine durch Stärke nachweisbare Jodausscheidung, ein Zeichen, daß Geschwindigkeit und Ausmaß der Gegenreaktion äußerst klein sind. Würde die Geschwindigkeit der letzteren erheblich sein, so hätte auch die angewandte Fixiermethode versagen müssen.

Um von der Lage des Gleichgewichtes eine Vorstellung zu geben, wurde dieselbe aus den bekannten Daten berechnet — wobei der Dissoziationsgrad des Natriumacetats

¹ Vgl. Mitteilung V. Hier auch Literatur.

zu 0.385 angenommen wurde¹ — und der berechnete Wert den einzelnen Versuchen in den Konzentrationseinheiten derselben für die Zeit ∞ beigelegt. Die Versuche sowie alle bisherigen Erfahrungen sprechen dafür, daß die Geschwindigkeit der Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ bei nur einigermaßen namhaften Jodionkonzentrationen lange vor Erreichung des Gleichgewichtes unmeßbar langsam wird.

Die gewählten Konzentrationseinheiten sind bei den Versuchen 1 und 2 $\text{cm}^3 \text{ } 1/100$ normaler Thiosulfat, bei den Versuchen 3 und 4 $\text{cm}^3 \text{ } 1/200$ normaler Thiosulfat pro 100 cm^3 Reaktionslösung.

Unter der Voraussetzung, daß unsere Reaktionen dem Zeitgesetze C gehorchen, würde der Differentialansatz lauten:

$$\frac{d[JO'_3]}{d\vartheta} = K \frac{[C_2H_3O_2']^4 [J'_3]^3}{[HC_2H_3O_2]^4 [J']^6},$$

wobei, da Essigsäure im Reaktionsverlaufe gebildet wird, die Beziehung besteht

$$[HC_2H_3O_2] = 6[JO'_3] = \text{prop. } [JO'_3].^2$$

Unter den vereinfachenden Bedingungen der Versuche 3 und 4 ($[C_2H_3O_2']$, $[J']$ und $[J'_3]$ konstant) geht die Differentialgleichung über in

$$\frac{d[JO'_3]}{d\vartheta} = \frac{dx}{d\vartheta} = \frac{k}{x^4},$$

oder allgemein

$$\frac{dx}{d\vartheta} = \frac{k_r}{x^r}$$

und integriert:

$$k_r = \frac{1}{(r+1)(\vartheta_2 - \vartheta_1)} \left\{ x_2^{r+1} - x_1^{r+1} \right\}.$$

¹ Dieser und alle anderen verwendeten Dissoziationsgrade wurden den Tabellen in Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte entnommen.

² Zu Beginn der Reaktion bestimmt die Hydrolyse des Natriumacetats die Konzentration der Essigsäure. Im späteren Verlauf unserer Reaktionen gilt annähernd obige Gleichung.

Um diese Formel zu prüfen, wurde $k'_r = (r+1)k_r$ für $r = 0$ bis 5 ausgerechnet und folgendes Ergebnis erhalten.

3. Versuch.

$\vartheta_2 - \vartheta_1$	x	k'_0	k'_1	k'_2	k'_3	k'_4	k'_5
—	0.20	—	—	—	—	—	—
15	0.38	0.012	0.007	0.003	0.001	0.0005	0.0002
52	1.00	0.012	0.016	0.018	0.019	0.019	0.019
66	1.65	0.009	0.026	0.053	0.097	0.17	0.29
164	2.55	0.005	0.023	0.074	0.21	0.58	1.53
220	3.00	0.002	0.011	0.047	0.18	0.61	2.06
990	4.08	0.001	0.008	0.041	0.20	0.90	3.93
2942	5.35	0.0004	0.004	0.029	0.19	1.11	6.42
5623	6.28	0.0001	0.002	0.017	0.13	0.96	6.74

4. Versuch.

$\vartheta_2 - \vartheta_1$	x	k'_0	k'_1	k'_2	k'_3	k'_4	k'_5
—	0.27	—	—	—	—	—	—
18	1.08	0.045	0.061	0.07	0.07	0.08	0.09
33	2.12	0.032	0.101	0.24	0.57	1.25	2.7
38	2.84	0.019	0.094	0.35	1.18	3.8	11.4
160	4.58	0.011	0.081	0.46	2.34	11.4	54.8
222	5.90	0.006	0.062	0.50	3.47	23.1	149
972	7.78	0.002	0.026	0.27	2.53	22.0	185
1413	9.03	0.0009	0.015	0.19	2.11	22.8	226
2823	10.00	0.0003	0.007	0.09	1.19	14.2	162

Für keinen Wert von r berechnet sich ein konstantes k_r ; der Wert von r nimmt im Verlaufe der Reaktion zu; indem zunächst k_1 , dann k_2 , später k_3 u. s. w. durch ein Maximum gehen. Dieses Resultat war vorausszusehen, wenn man nach den bisherigen Erfahrungen annimmt, daß die Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ bei raschem Verlauf, also zu Anfang, dem Zeitgesetz B ($r=1$), bei langsamem Verlauf, also gegen Ende der Reaktion, dem Zeitgesetz C ($r=4$) gehorcht. Das Ergebnis deckt sich auch mit dem der kinetischen Messungen von E. Abel (loc. cit.). Bezüglich des schließlichen Gefälles von k_r und der Koeffizienten noch höherer Ordnung — insoweit das Herauslesen desselben aus den Tabellen im Hinblick auf die Ungenauigkeit der Schlußwerte überhaupt zulässig

ist — wäre dasselbe zu sagen wie über die Abnahme der k_3 -Werte der langsamen Reaktionen des vorhergehenden Abschnittes.

Zu unserer Orientierung wollen wir noch aus dem Maximalwert von k_4 des Versuches 4 die Konstante K_c des Zeitgesetzes

$$\frac{d[\text{JO}_3']}{dt} = K_c \frac{[\text{OH}']^4 [\text{J}_3']^3}{[\text{J}']^6}$$

berechnen. Nehmen wir den Dissoziationsgrad des Acetats zu 0.385 an, die Konstante der Essigsäure zu 1.8×10^{-5} , die Wasserkonstante zu 10^{-14} , KJ und KJ_3 als vollständig dissoziiert, so ergibt sich

$$K_c = \frac{23.6^4 \cdot (8 \times 10^{-2})^6 \cdot (1.8 \times 10^{-5})^4}{5 \cdot (1.2 \times 10^5)^5 \cdot (2 \times 0.385)^4 \cdot (5 \times 10^{-2})^3 \cdot (10^{-14})^4} = 1.5 \times 10^{13},$$

während wir in Karbonat-Bikarbonatlösung $K_c = 7.7 \times 10^{10}$ gefunden haben. Die Übereinstimmung erscheint am ersten Blick sehr wenig befriedigend, sie geht aber gerade noch an, wenn man erwägt, daß alle Fehler, auch die der Hilfsgrößen, mit hohen Potenzen in die Rechnung eingehen, daß unser Differentialansatz nur annähernd gilt,¹ namentlich aber, daß der gefundene Wert von k_4 von dem Grade der Reinheit des Natriumacetats — es wurde käufliches Salz verwendet — in hohem Maße abhängig ist.

Die Berechnung der Temperaturkoeffizienten aus den Maxima von k_r ist im Hinblick darauf, daß unsere Voraussetzung $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = \text{prop. } [\text{JO}_3']$ nicht strenge gilt, daß die einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten auch nicht über ein ganz kleines Gebiet als konstant angenommen werden können und daß die k_r -Maxima höherer Ordnung, um welche es sich gerade in unserem Falle handelt, zufolge der Ungenauigkeit der letzten Werte von x besonders unzuverlässig sind, nicht mehr angängig. Zu unserer Information und allerersten

¹ Siehe Fußnote 2 auf p. 1183.

Orientierung wollen wir aber die Berechnung¹ dennoch vornehmen und erhalten

aus:	k_0	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
$\log \tau$:	1.3	1.4	1.9	2.8	3.1	3.5.

Wir können danach sagen — und das mit größter Sicherheit —

1. daß die Temperaturkoeffizienten der Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ in Acetatlösung ganz außergewöhnliche hohe Werte besitzen;
2. daß dieselben mit fortschreitender Reaktion wachsen.

Zwecks zahlenmäßiger Bestimmung des Temperaturkoeffizienten einer derart verwickelten Reaktion haben wir noch als letzten Ausweg die Berechnung desselben aus Zeiten. Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten einer Reaktion benötigt man im allgemeinen ein Maß der Geschwindigkeit für zwei verschiedene Temperaturen. Als eines solchen Maßes bedient man sich in der Regel eines Geschwindigkeitskoeffizienten,² welcher die Geschwindigkeit bedeutet, die die Reaktion unter der Voraussetzung haben würde, daß alle als variabel angenommenen Konzentrationen konstant gleich Eins wären. Ein anderes Maß der Geschwindigkeit ist die Zeit, die eine Reaktion unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen zu Anfang dazu benötigt, um zu einem bestimmten Bruchteil abzulaufen.

Lautet der Differentialansatz der Geschwindigkeit in seiner allgemeinen Form

$$\frac{-dc}{d\theta} = kc^n,$$

¹ Genauer wäre dieselbe mit den durch graphische Interpolation und Ausgleichung erhaltenen k_T - Maxima durchzuführen.

² Je nachdem, ob alle, einzelne oder keine der Konzentrationen des allgemeinen Zeitgesetzes konstant gehalten werden und je nach der Größe der konstant gehaltenen Konzentrationen gibt es bei ein und derselben Reaktion unendlich viele Geschwindigkeitskoeffizienten, die alle für den Zweck der Ermittlung von τ geeignet sind.

und integrieren wir zwischen den Grenzen 0 und ϑ für ϑ und c und αc für c , wobei α ein bestimmter Bruchteil ist, so erhalten wir für zwei um 10° auseinander liegende Temperaturen:

$$k_{t+10} = \frac{1}{(n-1) \vartheta_{t+10}} \left\{ \frac{1}{(\alpha c)^{n-1}} - \frac{1}{c^{n-1}} \right\}$$

$$k_t = \frac{1}{(n-1) \vartheta_t} \left\{ \frac{1}{(\alpha c)^{n-1}} - \frac{1}{c^{n-1}} \right\}$$

und durch Division dieser beiden Gleichungen:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{\vartheta_t}{\vartheta_{t+10}} = \tau,$$

wo ϑ_t und ϑ_{t+10} die Zeiten bedeuten, die die Reaktion bei t , beziehungsweise $t+10$ Graden benötigt, um zu dem Bruchteil $(1-\alpha)$ abzulaufen.

Liegt demnach eine Reaktion vor, die kein konstantes k liefert, so können wir τ aus ϑ berechnen.¹ Sind die beiden Temperaturen t_1 und t_2 , so geht unsere Gleichung über in

$$\tau^{\frac{t_1-t_2}{10}} = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}.$$

Zur Ermittlung von τ nach dieser Gleichung bedient man sich zweckmäßig des graphischen Verfahrens. Zeichnet man nämlich die Zeiten als Abszisse und die zugehörige mit der Zeit variable Konzentration als Ordinate in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem ein, so schneidet eine zur Abszissenachse parallele Gerade die beiden den Temperaturen t_1 und t_2 entsprechenden Kurven in je einem Punkte und der Abstand dieser Schnittpunkte von der Ordinatenachse entspricht den Zeiten ϑ_1 und ϑ_2 .

Um scharfe Schnittpunkte zu erhalten einerseits, andererseits um der außerordentlich rapiden Abnahme der Ge-

¹ Vgl. hierzu auch W. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chem., 2. Aufl. (Leipzig 1912), II, 2, p. 231 und 235.

schwindigkeit mit der Zeit Rechnung zu tragen, wählt man zweckmäßig für die Variablen c und ϑ die logarithmische Zählung. Der auf den Abszissen gemessene Abstand der beiden Isothermen liefert dann $(\log \vartheta_2 - \log \vartheta_1)$ und die Division dieser Differenz durch $\frac{1}{10} (t_1 - t_2)$ den Logarithmus der Temperaturkoeffizienten, entsprechend der Gleichung

$$\log \tau = \frac{\log \vartheta_2 - \log \vartheta_1}{\frac{t_1 - t_2}{10}}$$

In unserem Falle ist die variable Konzentration, welche mit der Zeit zunimmt, x . Bei der graphischen Darstellung fallen ihre Logarithmen leidlich in eine schwach gekrümmte Kurve. Durch graphische Ausgleichung und Interpolation lieferten die Versuche 1 bis 4 folgendes Ergebnis.

Versuch 1 und 2.

Versuch 3 und 4.

$$\frac{1}{10} (t_1 - t_2) = 0.415$$

$$\frac{1}{10} (t_1 - t_2) = 0.43$$

$\log x$	$\log \frac{\vartheta_{20.85}}{\vartheta_{25.0}}$	$\log \tau$	$\log x$	$\log \frac{\vartheta_{20.8}}{\vartheta_{25.1}}$	$\log \tau$
0.3	0.62	1.50	0.2	0.60	1.40
0.4	0.63	1.52	0.3	0.62	1.44
0.5	0.64	1.54	0.4	0.64	1.49
0.6	0.69	1.66	0.5	0.73	1.69
0.7	0.73	1.76	0.6	0.82	1.90
0.8	0.76	1.83	0.7	0.96	2.23

Es zeigt sich also sehr deutlich, daß $\log \tau$ mit fortschreitender Reaktion dem Werte 2 sich nähert. Bei den Parallelversuchen 3 und 4 wird dieser sogar überschritten, und es ist sehr bemerkenswert, daß die Konzentration $\log x \doteq 0.65$ oder $x = 4.5$, bei welcher $\log \tau$ den Wert 2 erreicht, mit jener sehr nahe zusammenfällt, bei der die k_4 -Koeffizienten der Versuche 3 und 4 durch ein Maximum gehen. Damit ist gesagt, daß unter den Bedingungen der Konzentration, Temperatur und Geschwindigkeit, unter welchen die Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ in Acetatlösung dem Zeitgesetz C ge-

horcht, der Temperaturkoeffizient der Reaktion von der Größenordnung

$$\log \tau = 2$$

ist. Aus thermischen Daten haben wir $\log \tau = 2.002$ berechnet, eine Übereinstimmung, die im Hinblick auf die bei der Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ bestehenden komplizierten kinetischen Verhältnisse gar nicht besser erwartet werden durfte.

Die in diesem und in dem vorhergehenden Abschnitt experimentell verifizierten Temperaturkoeffizienten (45 und ungefähr 100) sind die größten, welche bei chemischen Reaktionen bisher beobachtet wurden.

Jodatzерfall in Essigsäure-Acetat-Lösung.

Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit dieser für den Kinetiker äußerst interessanten, zu mannigfacher Anwendung geeigneten Reaktion wurde schon von Saul Dushman¹ untersucht. Seine, offenbar zur ersten Orientierung vorgenommenen Messungen ergaben den für eine Dunkelreaktion — die Geschwindigkeit der Reaktion wird nach vielfachen Beobachtungen² durch das Licht nicht beeinflußt — äußerst kleinen Wert 1.4.³ Weil uns der Koeffizient dieser Reaktion als Basis dient, indem wir aus ihm und aus thermischen Daten alle Temperaturkoeffizienten der reziproken Reaktionen $J'_3 \rightleftharpoons J' + JO'_3$ berechnen, bestand die Aufgabe, diesen Fundamentalwert nach Möglichkeit genau zu bestimmen. Die Genauigkeit der ermittelten Temperaturkoeffizienten ist wieder von der Genauigkeit des für zwei Temperaturen festgestellten Maßes der Geschwindigkeit — wie vorhin erwähnt, ist letzteres in der Regel ein Geschwindigkeitskoeffizient — abhängig, und zwar um so erheblicher, je näher — wie im gegebenen Falle — der Temperaturkoeffizient bei Eins liegt.

¹ Journ. of phys. chem., 8 (1904), 453.

² Vgl. R. Abegg und F. Auerbach, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. IV, 2 (1913), p. 549.

³ Vgl. auch Mitteilung VI.

Es mag daher am Platze sein, die Momente, welche für die Eindeutigkeit, Verlässlichkeit und Genauigkeit einer kinetischen Messung maßgebend sind, zusammenfassend zu besprechen, umsomehr, als in dieser Hinsicht in der Literatur Verstöße vielfach vorkommen und ein einheitlicher Standpunkt noch fehlt.

Die Verlässlichkeit und Genauigkeit einer kinetischen Messung ist u. a. abhängig:

1. von dem Verfahren, nach welchem die zu messende Reaktion zu einem bestimmten Zeitpunkte unterbrochen oder in ihrem Verlaufe aufgehalten wird;
2. von der Analysenmethode, nach welcher das aufgehaltene System untersucht wird (Aufhaltung und Analyse erfolgen mitunter in einer Operation);
3. von der gewählten kinetischen Methode;
4. von der Art der (numerischen) Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten.

An der Hand der zu messenden Reaktion



sollen diese vier Momente erläutert werden.

Die Verfahren der Unterbrechung der Reaktion lassen sich in zwei Gruppen teilen. Die eine Methode, die wir als das »Fixieren« bezeichnen wollen, besteht darin, daß einer der reagierenden Stoffe durch eine sehr vollständig vor sich gehende, rasche Reaktion, die »Fixierreaktion«, weitestgehend entfernt und dadurch der Weiterverlauf der zu messenden Reaktion unmöglich gemacht wird. Als Beispiel sei angeführt die Fixierung der Reaktion $J_3' \rightarrow JO_3'$ in Karbonat-Bikarbonatlösung durch Entfernung des reagierenden Stoffes J_3' nach der Fixierreaktion: $J_3' + AsO_3''' + 2OH' = 3J' + AsO_4''' + H_2O$.

Das zweite Verfahren der Aufhaltung oder Unterbrechung der zu messenden Reaktion, das wir als das »Stoppen« bezeichnen wollen, besteht darin, daß die Geschwindigkeit derart herabgedrückt wird, daß das System, wenigstens während der Dauer der darauffolgenden Analyse, als stillstehend angesehen werden kann. Bei Gasreaktionen bewirkt das plötzliche Abkühlen, bei Reaktionen hoher Ordnung in Lösungen das plötzliche Verdünnen des Reaktionsgemisches eine hinreichend rasche Abbremsung der Reaktionsgeschwindigkeit. Für unsere Reaktion $JO_3' \rightarrow J_3'$ in essigsaurer Lösung haben J. Sand und K. Kaestle¹ gezeigt, daß durch Verdünnung die Geschwindigkeit der Jodbildung so weit gebremst werden kann, daß während der zur folgenden Titration des Jods mit Thiosulfat notwendigen Zeit ein schädliches Fortschreiten der Reaktion kaum zu konstatieren ist.

Weil keine Reaktion, also auch nicht die »Fixierreaktion«, vollständig verläuft und ein geringer Rest des durch die Fixierreaktion zu entfernenden

¹ Zeitschr. anorg. Chemie, 52 (1907), 101.

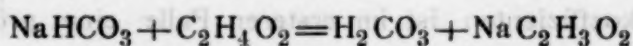
Stoffes immer zurückbleibt, beruht in letzter Hinsicht auch die Fixiermethode nur auf Abbremsung der Reaktion, so daß zwischen den Methoden des Fixierens und des Stoppens kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied besteht.

Ein gewisser Grad der Unvollständigkeit ist bei jeder Fixierreaktion sogar notwendig, um zu verhindern, daß die zu messende Reaktion wieder rückläufig wird. Würden wir z. B. bei unserer Reaktion $\text{JO}_3' \rightarrow \text{J}_3'$ das Jodion durch überschüssiges Silberion oder das Wasserstoffion, beziehungsweise die Essigsäure durch Alkalilauge im Überschuß sehr vollständig entfernen, so würde nicht Stillstand des Systems, sondern Rückbildung von Jodat nach der inversen Reaktion $\text{J}_3' \rightarrow \text{JO}_3'$ stattfinden.

Um unser System zu fixieren, dürfen wir mit der Verminderung der Azidität nur so weit gehen, daß die Konzentration des verbleibenden Wasserstoffions von der Größenordnung $[\text{H}'] = 10^{-7}$ ist, was Dushman durch einen Zusatz von NH_4HCO_3 erreichte. Das derart basifizierte System wird aber nicht stillstehen, sondern, je nach der Konzentration der übrigen Stoffe, wird in ihm entweder die Reaktion $\text{JO}_3' \rightarrow \text{J}_3'$ weiterverlaufen oder es wird die inverse Reaktion $\text{J}_3' \rightarrow \text{JO}_3'$ vor sich gehen. Auf alle Fälle aber wird — wovon man sich auch rechnerisch überzeugen kann — die Geschwindigkeit beider Reaktionen so außerordentlich klein sein, daß ihr Verlauf praktisch ohne jeden Belang ist. Nach dem Gesagten ist diese Methode der Sistierung der Reaktion durch Zugabe basifizierender Salze eine Kombination der Verfahren des Fixierens und Stoppens.

Das von Dushman angewandte Analysenverfahren bestand darin, daß nach Sistierung der Reaktion durch NH_4HCO_3 das gebildete Jod mit arseniger Säure, beziehungsweise der Überschuß an letzterer mit Jod gemessen wurde, oder es wurde nach Entfernung des Jods mit arseniger Säure und nachherigem Ansäuern mit Salzsäure das dem Jodat entsprechende Jod mit Thiosulfat titriert. In letzterem Falle war es notwendig, die Titration rasch vorzunehmen, um der Arsensäure, die von der Einwirkung von Jod auf arseniger Säure her stammt, keine Zeit zu lassen, auf Jodion jodausscheidend zu wirken.

Das von mir bei den folgenden zwei Versuchen angewandte Fixier- und Analysenverfahren entspricht im Prinzip dem ersten von Dushman. Zum Basifizieren benützte ich eine Lösung von NaHCO_3 . Die Menge des letzteren wurde so bemessen, daß auf 1 Mol Essigsäure 2 Mole Bikarbonat kamen. Nach Verlauf der Fixierreaktion



resultiert dann ein äquimolekulares Gemisch von H_2CO_3 und NaHCO_3 , dessen Azidität, entsprechend der ersten Dissoziationsstufe der Kohlensäure (3.0×10^{-7}), von der Größenordnung $[\text{H}'] = 10^{-7}$ ist.

Ein Teil der Kohlensäure geht durch Entwicklung von CO_2 -Blasen verloren. Diese Gasentbindung bewirkte — wenigstens unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen — eine merkliche Austreibung von Jod-

dampf. Es wurde daher das Fixierverfahren derart modifiziert, daß in ein Becherglas ein gemessenes, zur Absättigung des Jods hinreichendes Volumen $\frac{1}{200}$ normaler arsenige Säurelösung und die NaHCO_3 -Lösung gebracht und das Reaktionsgemisch mit Hilfe einer Pipette unterhalb des Niveaus der Fixierlösung in dieselbe einfließen gelassen wurde. Das Jod der Probe wird dann in demselben Maße, als es aus der Pipette tritt, von der arsenigen Säure reduziert und ein Austreiben des Jods durch Kohlensäureentbindung findet nicht statt. Der Überschuß an arseniger Säure wurde mit einer zirka $\frac{1}{200}$ normalen Jodlösung zurückgemessen. Die volumetrische Jodlösung wurde gegen eine genau $\frac{1}{200}$ normale Thiosulfatlösung eingestellt. Man erfährt derart den laufenden Jodtiter der Lösung. Der laufende Jodattiter ergibt sich als Differenz aus dem sauren Titer und dem Jodtiter. Der konstante saure Titer wurde durch Ansäuern einer Probe des Reaktionsgemisches mit Salzsäure und Titration mit Thiosulfat ermittelt.

Das Verfahren wurde bei den späteren Versuchen noch anderweitig modifiziert, worüber fallweise berichtet werden wird.

Was die Wahl der kinetischen Methode anlangt, so ist für sie das Zeitgesetz der betreffenden Reaktion maßgebend. In unserem Falle lautet dasselbe nach dem Ergebnis der Untersuchungen von Dushman

$$\frac{-d[\text{JO}_3]}{dt} = K[\text{H}^+]^2[\text{J}]^2[\text{JO}_3] \quad (*)$$

beziehungsweise

$$\frac{-d[\text{JO}_3]}{dt} = K' \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]^2}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^2} [\text{J}]^2[\text{JO}_3] \quad (**)$$

wobei die Beziehungen zwischen K und K' durch die Affinitätskonstante der Essigsäure geregelt sind.

Sowohl für die Zwecke der Ermittlung des Zeitgesetzes selbst, als auch für die der genauen numerischen Auswertung der Koeffizienten ist es angezeigt, die Ordnung der Reaktion zu erniedrigen. Die schönen Erfolge von W. Lash Miller und seiner Schule sind nicht zum geringsten auf die konsequente Anwendung und Durchführung dieses Prinzips, das von Harcourt und Esson erdacht,¹ aber zunächst nicht beachtet wurde, zurückzuführen. Es ist im allgemeinen leichter und mit größerer Sicherheit festzustellen, ob z. B. eine Reaktion 1. oder 2. Ordnung oder 7. oder 8. Ordnung ist. Aber auch die Genauigkeit des sich berechnenden Geschwindigkeitskoeffizienten ist im ersteren Falle eine größere, denn bei Reaktionen höherer Ordnung gehen auch alle Fehler mit hohen Potenzen in die Rechnung.

Bei folgenden Versuchen wurde die Erniedrigung der Reaktionsordnung dadurch herbeigeführt, daß $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$, $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ und $[\text{J}]$ groß gegenüber

¹ Vgl. W. Lash Miller, »Harcourt and Esson's Idea in Chemical Mechanics« aus The Transaction of the Roy. Soc. of Canada, 1909.

$[JO_3']$ gewählt wurde. Die Zeitgleichung nimmt alsdann die Form an

$$\frac{-d[JO_3']}{d\vartheta} = k_1[JO_3'],$$

wobei

$$k_1 = K' \frac{[HC_2H_3O_2]^2}{[C_2H_3O_2']^2} [J']^2 = K[H\cdot]^2 [J']^2 = \text{konstant.}$$

Die konstanten Konzentrationen sind im allgemeinen derart zu wählen, daß die Geschwindigkeit nicht zu groß, aber auch nicht zu klein ist, denn bei zu raschen Reaktionen fallen die Fehler in der Zeitmessung, bei zu langsamen die in der Konzentrationsmessung zu sehr ins Gewicht. Ein geeignetes Tempo bei Reaktionen niederer Ordnung ist der Ablauf der Reaktion zu 90% innerhalb einiger Stunden. Bei Reaktionen höherer Ordnung ist ein langsames Tempo angezeigt.

Was endlich die numerische Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten anlangt, so ist zu bemerken, daß dieselbe je nach der Wahl der in die integrierte Geschwindigkeitsgleichung einzusetzenden Grenzen der Variablen verschiedenartig vorgenommen werden kann.

Im gegebenen Falle einer Reaktion erster Ordnung lautet der Differentialansatz:

$$\frac{-dc}{d\vartheta} = k_1 c,$$

wenn c die laufende Konzentration des reagierenden Stoffes ist, oder:

$$\frac{-d(a-x)}{d\vartheta} = \frac{dx}{d\vartheta} = k_1(a-x),$$

wenn x die umgesetzte Menge und a die Anfangskonzentration des reagierenden Stoffes bedeutet.

Durch Integration und Einführung der mit 1 und 2 indizierten Grenzen der Variablen ergibt sich dann

$$k_1 = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

beziehungsweise

$$k_1 = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \ln \frac{a-x_1}{a-x_2}.$$

In der Literatur findet man von diesen Formeln — oder von den entsprechenden der Reaktionen höherer Ordnung — auf zweierlei Weise Gebrauch gemacht. Einmal findet man für ϑ_1 und ϑ_2 , beziehungsweise c_1 und c_2 , oder x_1 und x_2 zwei in der Messungsreihe unmittelbar auf-

einanderfolgende Werte der Variablen eingesetzt. Die Einsetzung der Grenzen der Zeit und Konzentration erfolgt also schrittweise und die derart berechneten Koeffizienten wollen wir als nach der »Schrittformel« berechnet bezeichnen.

Das andere Mal findet man für die Zeit der ersten Probeentnahme oder den Zeitpunkt der Herstellung des Reaktionsgemisches $\vartheta_1=0$, $c_1=c_0$ und $x_1=0$ und für ϑ_2, c_2 und x_2 die jeweiligen Werte von ϑ, c und x gesetzt. Die Formel lautet dann

$$k_1 = \frac{1}{\vartheta} \ln \frac{c_0}{c}$$

beziehungsweise

$$k_1 = \frac{1}{\vartheta} \ln \frac{a}{a-x}.$$

Bei dieser Art der Berechnung der Koeffizienten nach der »von Anfang an integrierten Formel« werden in der Messungsreihe liegende Werte der Variablen übersprungen, weshalb wir diese Formel als »Sprungformel« bezeichnen wollen.

Im Vergleich zur Schrittformel ist die Sprungformel sowohl gegenüber Störungen und Komplikationen im Reaktionsverlauf, als auch gegenüber den Fehlern in den gemessenen Zeiten und Konzentrationen weit weniger empfindlich. Die Sprungformel übt auf die nach ihr berechneten Koeffizienten eine ebende und ausgleichende Wirkung aus, und in der ersten Zeit der chemischen Kinetik, wo man allem Anschein nach auf die »gute Konstanz« der Koeffizienten das Hauptgewicht legte, war sie fast ausschließlich im Gebrauch. Aus den ersten kinetischen Originalabhandlungen ist sie in die führenden Lehr- und Handbücher der physikalischen Chemie übergegangen und seither steht sie fast allgemein in Anwendung, obwohl im Laufe der Zeit von mehreren Seiten und wiederholt auf das Unzweckmäßige oder gar Unstatthafte dieser Berechnungsweise aufmerksam gemacht wurde.

Die Frage, wann die Anwendung der einen und wann die der anderen Formel am Platze ist, erledigt sich von selbst, wenn man sich die zweifache Aufgabe, vor welche man bei Inangriffnahme einer kinetischen Untersuchung gestellt wird, vor Augen hält.

Die erste zu beantwortende Frage ist die nach dem Zeitgesetz, beziehungsweise nach der Ordnung der Reaktion. Es ist klar, daß man zwecks Lösung dieser Frage an die erhaltene Messungsreihe den empfindlichsten Maßstab anlegen wird, über welchen man verfügt. Man wird daher die Schrittformel anwenden müssen. Ist der ad hoc aufgestellte einfache Differentialansatz ungenau oder unzureichend, verlaufen mehrere Reaktionen oder dieselbe Reaktion nach mehreren Zeitgesetzen neben- und nacheinander, so wird dies in der Mehrzahl der Fälle in einem

»Gang«¹ der berechneten Koeffizienten zum Ausdruck kommen. Die gestellte Aufgabe ist nicht oder nur unvollkommen gelöst und ihre Lösung muß von neuem versucht werden.

Liegt eine Messungsreihe von π -Wertepaaren der Konzentration und der Zeit vor, so ist die Anzahl der nach der Schrittformel berechneten Koeffizienten ($\pi-1$).

Zeigen die Schrittformelkoeffizienten keinen Gang, sondern nur ein durch Messungsfehler bedingtes regelloses Schwanken² um einen Mittelwert,³ so kann zur Lösung der zweiten Frage nach dem wahrscheinlichsten numerischen Werte des Koeffizienten geschritten werden. Dann ist die Anwendung der fehlerausgleichenden Sprungformel angezeigt. Unzulässig ist es aber, nur nach der von Anfang an integrierten Formel die Berechnung der Koeffizienten vorzunehmen. Einmal würde dadurch dem ersten Wertepaar ein ebenso großes Gewicht beigelegt werden als allen anderen zusammengekommen, ferner würden die Fehler, die zu Anfang der Messung bekanntlich nicht unerheblich sind, alle Werte der Koeffizienten⁴ und damit das Endresultat beeinflussen. Vornächst sind alle Wertepaare der Konzentration und Zeit gleichberechtigt, weshalb aus π solchen Paaren, entsprechend der Kombinationszahl von π -Elementen der zweiten Klasse,

$$\frac{\pi(\pi-1)}{2}$$

Koeffizienten zu berechnen sind, aus welchen dann der geeignete Mittelwert zu ziehen ist. Bei Beurteilung des »Gewichtes« der einzelnen Koeffizientenwerte ist zu berücksichtigen, daß zu Anfang der Reaktion die Zeitmessung, gegen Ende derselben die Konzentrationsmessung eine ungenaue ist.⁵

¹ Die Koeffizienten können fallen, steigen oder Maxima aufweisen.

² Ob ein Gang, Schwanken oder beide vorliegen, ist mit Hilfe der graphischen Darstellung der Messungsergebnisse mit größerer Sicherheit zu erkennen.

³ Auf einen zu großen Wert muß notwendig früher oder später ein zu kleiner folgen und umgekehrt. Nur prinzipielle Fehler in der Methode der Analyse oder ein unrichtiger Gang des verwendeten Chronometers — der seltenere Fall — können bei gangfreien Reaktionen einen Gang vortäuschen.

⁴ Nur bei Reaktionen höherer Ordnung wird bei den späteren Werten der Koeffizientenreihe der Fehler der Anfangsmessung belanglos, wenn in dem Ausdruck

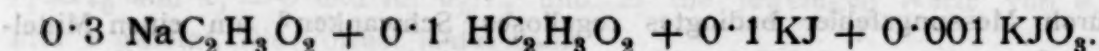
$$k_n = \frac{1}{(n-1)(\vartheta_2 - \vartheta_1)} \left\{ \frac{1}{c_2^n - 1} - \frac{1}{c_1^n - 1} \right\}$$

ϑ_1 gegenüber ϑ_2 und $1:c_1^n - 1$ gegenüber $1:c_2^n - 1$ klein ist.

⁵ Ostwald-Luther-Drucker, Phys.-chem. Messungen, 3. Aufl., (Leipzig 1910), 527.

Nach dieser etwas weitläufigen Darlegung einiger Prinzipien, die mir aber, wie gesagt, im Hinblick auf die gegen letztere häufig begangenen Verstöße nicht überflüssig erscheint, gehen wir zur Messung der Reaktion $\text{JO}_3' \rightarrow \text{J}_2$ in Essigsäure-Acetalösung über.

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Grammformelgewichten pro Liter war:



Es bedeuten ferner:

ϑ : Zeit in Minuten, gemessen von der ersten Probenentnahme.

x : Jodkonzentration in $\text{cm}^3 \text{ } 1/200$ normaler Lösung pro 100 cm^3 des Reaktionsgemisches.

$c = a - x$: Jodatkonzentration in der gleichen Einheit.

a : der »saure Titer« des Reaktionsgemisches.

$$k'_1 = 0.4343 \quad k_1 = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \log \frac{c_1}{c_2}.$$

1. Versuch.

$$t = 18.0^\circ$$

ϑ	x	c	$10^3 k'_1$	$(10^3 k'_1)$
0	6.68	115.20	—	—
10	30.19	91.69	9.92	9.92
22	51.15	70.73	9.39	9.63
35	68.02	53.86	9.10	9.43
55	85.55	36.33	8.55	9.11
77	98.20	23.68	8.45	8.92
109	108.86	13.02	8.12	8.69
149	115.59	6.29	7.89	8.47

2. Versuch.

$$t = 32.8^\circ$$

ϑ	x	c	$10^3 k'_1$	$(10^3 k'_1)$
0	8.42	109.92	—	—
10	40.13	78.21	14.8	14.8
20	61.66	56.68	14.0	14.4
31	77.99	40.35	13.4	14.0
44	91.16	27.18	13.2	13.8
64	103.46	14.88	13.1	13.5
89	111.13	7.21	12.6	13.3
137	116.60	1.74	12.8	13.1

Es zeigt sich, daß die nach der Schrittformel berechneten Koeffizienten k'_1 ein deutliches Gefälle aufweisen. (Der schwache Anstieg des letzten Wertes in Versuch 2 ist auf einen Versuchsfehler in der Konzentrationsmessung, der bei so weitgehendem Ablauf der Reaktion sehr erheblich sein kann, zurückzuführen.) Die Anwendung der Sprungformel (k'_1) ist daher nicht zulässig. Um ihre ausgleichende Wirkung zu zeigen, wurde dennoch die erste Reihe der Sprungformelkoeffizienten ausgerechnet. Während z. B. beim ersten Versuch die nach der Schrittformel berechneten Koeffizienten um 21% ihres Anfangswertes fallen, fallen die nach der Sprungformel berechneten nur um 15%.

Eine einfache Überschlagsrechnung lehrt uns, daß die Inkonstanz der Koeffizienten erster Ordnung darauf zurückzuführen ist, daß unsere Voraussetzung, wonach alle Konzentrationen bis auf die des Jodats während des Reaktionsverlaufes konstant sein sollen, nur in erster Annäherung zutrifft. Unter der Voraussetzung der Richtigkeit des von Dushman aufgedeckten Zeitgesetzes und in Erwägung des Umstandes, daß im Sinne der Jakowkin'schen Konstante des Trijodiongleichgewichtes so gut wie alles gebildete Jod in Trijodion übergeführt wird, ist der Proportionalitätsfaktor von k_1 zu Anfang der Reaktion

$$\frac{(0.1)^2 (0.1)^2}{(0.3)^2} = 1.11 \times 10^{-3}$$

und zu Ende derselben

$$\frac{(0.094)^2 (0.092)^2}{(0.306)^2} = 0.80 \times 10^{-3}$$

und in diesem Verhältnis muß k_1 bei vollständigem Ablauf der Reaktion fallen. Es ist das das nämliche Verhältnis, in welchem unsere k'_1 -Werte fallen.

Um bei einer Reaktion erster Ordnung zu bleiben, hätten wir also die Konzentration des Jodats zu verringern oder die aller übrigen Stoffe zu erhöhen. Im ersten Falle wäre die analytische Messung der variablen Konzentration sehr

erschwert, im zweiten Falle müßten wir sehr konzentrierte Lösungen anwenden und das Tempo der Reaktion wäre zu rasch. In beiden Fällen würde die Genauigkeit des Messungsergebnisses Abbruch erleiden.

Wir ziehen es daher vor, die k_1 -Werte auf rechnerischem Wege zu korrigieren. Die Korrektur kann entweder an der Hand der Differentialgleichung (**) oder nach der integrierten Form der Zeitgleichung vorgenommen werden. Im ersteren Falle berechnet sich für k_1 ein Korrektionsfaktor, im zweiten Falle ein additives Korrektionsglied.

Die Berechnung des Korrektionsfaktors basiert auf der Annahme, daß der Ausdruck

$$\frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]^2 [\text{J}]^2}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2']^2} = R$$

wenn auch nicht über das ganze beobachtete Konzentrationszeitintervall, so doch wenigstens für zwei in der Messungsreihe unmittelbar aufeinander folgende Wertepaare, also über einen »Schritt« als konstant angenommen werden darf.

Bezeichnen wir mit b , c und d die Konzentration des Jodions, der Essigsäure und des Acetats vor Beginn der Reaktion, so ist in der Einheit der variablen Jodatkonzentration:

$$b = \frac{0.01}{0.008} \times 120 = 1500$$

$$c = \frac{0.01}{0.006} \times 120 = 2000$$

$$d = \frac{0.03}{0.006} \times 120 = 6000$$

und die Geschwindigkeit proportional:

$$R_o = \frac{b^2 c^2}{d^2} = 2.5 \times 10^5.$$

Wenn sich x Jodat umgesetzt oder x Jod gebildet haben, so ist die Geschwindigkeit proportional

$$R_x = \frac{(b-x)^2 (c-x)^2}{(d+x)^2},$$

wobei wir annäherungsweise für x den Mittelwert x_m je zweier unmittelbar aufeinander folgender Werte der Variablen x setzen können.

Multiplizieren wir die nach der Sprungformel berechneten Koeffizienten mit dem Korrektionsfaktor

$$Q = \frac{R_o}{R_x} = \frac{2.5 \times 10^5}{R_x},$$

so erhalten wir jene Werte von k_1 , die sich ergeben würden, wenn die Konzentration des Jodions, der Essigsäure und des Acetats ihre ursprünglichen Werte während des ganzen Reaktionsverlaufes beibehielten.

Aus unseren beiden Versuchen berechnen sich folgende korrigierten Werte Qk_1' des Geschwindigkeitskoeffizienten.

1. Versuch.

θ	$a-x$	x_m	Q	$10^3 k_1'$	$10^3 Qk_1'$
0	115.20	—	—	—	—
10	91.69	18	1.049	9.920	10.41
22	70.73	41	1.117	9.391	10.49
35	53.86	60	1.176	9.101	10.71
55	36.33	77	1.233	8.551	10.54
77	23.68	92	1.286	8.451	10.86
109	13.02	104	1.329	8.123	10.80
149	6.29	112	1.358	7.894	10.72
					Mittel: 10.65

2. Versuch.

θ	$a-x$	x_m	Q	$10^3 k_1'$	$10^3 Qk_1'$
0	109.92	—	—	—	—
10	78.21	24	1.066	14.78	15.76
20	56.68	52	1.150	13.99	16.10
31	40.35	70	1.209	13.42	16.23
44	27.18	85	1.262	13.19	16.64
64	14.88	97	1.304	13.08	17.05
89	7.21	107	1.340	12.60	16.88
137	1.74	114	1.367	(12.84)	(17.56)
					Mittel: 16.44

Die Konstanz der korrigierten Koeffizienten erster Ordnung ist eine befriedigende. Aus den Mittelwerten derselben — bei Berechnung des Mittels für den zweiten Versuch wurde der letzte Wert als aus der Reihe fallend weggelassen — ergibt sich

$$\tau = 1.34.$$

Hieraus berechnet sich für 25° die Konstante des Zeitgesetzes (**) zu

$$K' = \frac{1.065 \times 10^{-2} \times 1.34^{0.7} \times 2.303 \times 0.3^2}{0.1^2 \times 0.1^2} = 27.1,$$

wenn wir vornächst Jodkalium und Acetat als vollständig dissoziiert annehmen.

Exakter, aber sehr viel umständlicher ist die Korrektur der k_1 -Werte auf Grund der integrierten Form der Zeitgleichung. Der Differentialansatz der letzteren unter der Annahme lauter mit der Zeit variabler Konzentrationen hat die Form

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k \frac{(a-x)(b-x)^2(c-x)^2}{(d+x)^2},$$

wenn a , b , c und d die Konzentrationen des Jodats, Jodids, der Essigsäure und des Acetats zur Zeit der ersten Probenentnahme sind.

Die Integration obiger Gleichung verdanke ich Herrn cand. phil. Ludwig Holzer. Sie lautet für die Grenzen 0 und ϑ für ϑ und 0 und x für x :

$$k = \frac{A}{\vartheta} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{B_1}{\vartheta} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{C_1}{\vartheta} \ln \frac{c}{c-x} + \\ + \frac{B}{\vartheta} \left\{ \frac{1}{b-x} - \frac{1}{b} \right\} + \frac{C}{\vartheta} \left\{ \frac{1}{c-x} - \frac{1}{c} \right\},$$

wenn

$$A = \frac{(a+d)^2}{(a-b)^2(a-c)^2}$$

$$B_1 = \frac{(b+d)[2(b-a)(b-c) - (b+d)(3b-2a-c)]}{(b-a)^2(b-c)^3}$$

$$C_1 = \frac{(c+d)[2(c-a)(c-b) - (c+d)(3c-2a-b)]}{(c-a)^2(c-b)^3}$$

$$B = \frac{-(b+d)^2}{(b-a)(b-c)^2}$$

$$C = \frac{-(c+d)^2}{(c-a)(c-b)^2}$$

Bezeichnet man mit $k_{n(v)}$ den Koeffizienten n ter Ordnung der variablen Konzentration v , so kann man einfacher schreiben:

$$k = A k_{1(a-x)} + B_1 k_{1(b-x)} + C_1 k_{1(c-x)} + B k_{2(b-x)} + C k_{2(c-x)}.$$

Die Dimension der einzelnen rechtsseitigen Glieder muß natürlich dieselbe sein wie die von k , und weil

$$\text{Dim } k_n = \text{Zeit}^{-1} \times \text{Konz.}^{1-n},$$

also

$$\text{Dim } k_1 = \text{Zeit}^{-1} \times \text{Konz.}^0$$

$$\text{Dim } k_2 = \text{Zeit}^{-1} \times \text{Konz.}^{-1},$$

so müssen A , B_1 und C_1 die Dimension Konz.^{-2} und B und C die Dimension Konz.^{-1} haben, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Berechnung dieser Partialbruchzähler. Es ist daher

$$\text{Dim } k = \text{Zeit}^{-1} \times \text{Konz.}^{-2},$$

was selbstredend auch aus dem Differentialansatz herausgelesen werden kann.

Unter der Bedingung, daß b , c und d groß gegenüber a und x sind, geht unsere Gleichung über in

$$k = A k_{1(a-x)} = \frac{d^2}{b^2 c^2} k_{1(a-x)}.$$

Diese Bedingung ist in unserem Falle annähernd erfüllt, so daß in dem Ausdruck

$$k = Ak_{1(a-x)} + \Sigma$$

$$\Sigma = B_1 k_{1(b-x)} + C_1 k_{1(c-x)} + Bk_{2(b-x)} + Ck_{2(c-x)}$$

dem Σ die Bedeutung eines Korrektionsgliedes zukommt.

Nachdem wir uns im vorhergehenden davon überzeugt haben, daß unsere Reaktion in Bezug auf Jodat streng erster Ordnung ist, indem die nach der Schrittformel berechneten, korrigierten Koeffizienten keinen merklichen Gang erkennen ließen, sollten wir nach den oben dargelegten Prinzipien für k alle Sprungformelwerte berechnen. Bei π Wertepaaren der Variablen würden sich $(\pi-1)$ Reihen der Koeffizienten mit jeweilig verschiedenen Werten von A, B_1, C_1 u. s. w. ergeben. Im Hinblick auf die Langwierigkeit dieser numerischen Berechnungen habe ich mich mit der ersten Reihe der Sprungformelkoeffizienten begnügt, was um so mehr statthaft erscheint, als letztere Koeffizienten einen mit unserem bisherigen Ergebnis $\tau = 1.34$ übereinstimmenden Temperaturkoeffizienten liefern.

Das Resultat der Berechnungen ist in nachfolgenden zwei Tabellen zusammengestellt.

Die Übereinstimmung der k -Koeffizienten ist eine sehr befriedigende. Aus ihren Mittelwerten berechnet sich $\tau = 1.36$. Bei Bewertung des Gewichtes der einzelnen Koeffizienten ist zu berücksichtigen, daß sich bei den kleinen Sprüngen zu Anfang die Koeffizienten $k_{1(b-x)}$ und $k_{1(c-x)}$ und damit auch k ungenau berechnen. Aus den Mitteln 1.003, beziehungsweise 1.569 der späteren Werte von k folgt $\tau = 1.35$, in bester Übereinstimmung mit unserem ersten Ergebnis $\tau = 1.34$. Da letzteres einem besseren Durchschnitt entspricht, wollen wir als endgültigen Wert annehmen:

$$\tau = 1.34.$$

Unter Heranziehung der Dissoziationswärme der Essigsäure $H + C_2H_3O'_2 = HC_2H_3O_2 + 6$ ergibt sich alsdann für

eine mineralsaure Lösung der Temperaturkoeffizient

$$\tau = 1.25,$$

zufolge der Kleinheit dieser Dissoziationswärme also nur wenig verschieden von 1.34. Dieser geringe Unterschied einerseits, andererseits die geringe Genauigkeit, mit welcher unsere Reaktion in mineralsaurer Lösung zu messen ist, lassen den Wert einer experimentellen Überprüfung des Koeffizienten 1.25 illusorisch erscheinen.

Wenn wir wieder Jodat, Jodid und Acetat als vollständig dissoziiert annehmen, berechnet sich der Koeffizient des Zeitgesetzes (**) für 25° zu

$$K' = \frac{1.003 \times 10^{-7} \times 1.34^{0.7} \times (1.2 \times 10^5)^2}{8^2} = 27.7,$$

übereinstimmend mit dem früheren Ergebnis $K' = 27.1$.

Unter Berücksichtigung der Dissoziationsgrade ergibt sich, wenn die Dissoziationskonstante der Essigsäure zu 1.8×10^{-5} angenommen wird, für die Wasserstoffionkonzentration

$$[H] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1}{0.3 \times 0.70} = 8.57 \times 10^{-6}$$

und für den Koeffizienten des Zeitgesetzes (*) für 25°

$$K = \frac{10.65 \times 10^{-3} \times 2.303 \times 1.34^{0.7}}{(8.57 \times 10^{-6})^2 \times (0.1 \times 0.88)^2} = 5.29 \times 10^{10}.$$

Dushman fand für 0° $K = 2.54 \times 10^{10}$, woraus sich für 25° berechnet

$$K = 5.28 \times 10^{10}.$$

J. Sand und K. Kaestle¹ fanden für den Koeffizienten der Geschwindigkeit $d[J'_3]:d\vartheta$ bei 25° 1.6×10^{11} , woraus sich für $-d[JO'_3]:d\vartheta$ ergibt

$$K = \frac{1}{3} \cdot 1.6 \times 10^{11} = 5.33 \times 10^{10}.$$

¹ Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 42 (1907), 101.

Die Übereinstimmung dieser drei von verschiedenen Autoren, nach verschiedenen kinetischen Verfahren und unter ganz verschiedenen Verhältnissen aufgefundenen Koeffizienten ist eine ganz ausgezeichnete.

Alle drei Koeffizienten sind in essigsaurer Lösung gefunden worden und ihrer Berechnung liegt die Dissoziationskonstante 1.8×10^{-5} der Essigsäure zugrunde. Für eine Lösung von HJ und HJO_3 , also für mineralsaure Lösung, fand Dushman bei 0° $K = 0.84 \times 10^{10}$, woraus für 25° folgt

$$K = 1.47 \times 10^{10}.$$

Diese Unstimmigkeit würde — worauf Dushman aufmerksam macht — behoben werden, wenn man die Affinitätskonstante der Essigsäure, deren obiger Wert aus Leitfähigkeitsmessungen folgt, zu 3×10^{-5} annehmen würde. Es sei darauf verwiesen, daß vor kurzem Nilratan Dhar¹ aus der Löslichkeit von Benzoesäure und Zimtsäure in Natriumacetat für die Affinitätskonstante der Essigsäure Werte hergeleitet hat, welche zwischen 1.54×10^{-5} und 2.8×10^{-5} liegen.

Solange diese Unsicherheit in der Dissoziation der Essigsäure besteht, wollen wir, indem wir einfach setzen:

$$\begin{aligned} \frac{-d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} &= 17 \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]^2}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2']^2} [\text{J}]^2 [\text{JO}'_3] \quad (25^\circ) \\ \frac{-d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} &= 0.84 \times 10^{10} [\text{H}]^2 [\text{J}]^2 [\text{JO}'_3] \quad (0^\circ), \end{aligned}$$

der schwebenden Frage ausweichen.

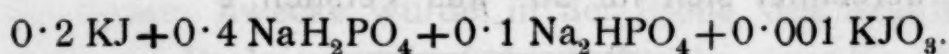
Jodatzterfall in Monophosphat-Diphosphatlösung.

Bei Ausführung dieser und der folgenden Versuche war mir Herr S. R. Weberitsch behilflich.

Konzentrationseinheit, Fixier- und Analysenmethode und Berechnung des Koeffizienten erster Ordnung sind die gleichen wie im vorhergehenden.

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 35 (1913), 800.

Reaktionsgemisch.



1. Versuch.

$$t = 18.0^\circ$$

θ	$a-x$	x_m	Q	$10^3 k'_1$	$10^3 Q k'_1$
0	117.28	—	—	—	—
15	103.51	10	1.020	3.63	3.70
40	84.66	26	1.051	3.49	3.67
80	62.21	47	1.094	3.35	3.66
140	40.01	69	1.141	3.19	3.64
265	17.02	92	1.192	2.97	3.54
415	6.97	108	1.228	2.59	(3.17)

Mittel: 3.64

2. Versuch.

$$t = 25.0^\circ$$

θ	$a-x$	x_m	Q	$10^3 k'_1$	$10^3 Q k'_1$
0	115.64	—	—	—	—
11	103.41	8	1.016	4.41	4.48
31	84.24	23	1.045	4.45	4.65
71	59.07	46	1.092	3.85	4.21
151	29.54	73	1.204	3.76	4.53
331	7.65	99	1.209	3.26	(3.94)

Mittel: 4.47

3. Versuch.

$$t = 35.0^\circ$$

θ	$a-x$	x_m	Q	$10^3 k'_1$	$10^3 Q k'_1$
0	118.09	—	—	—	—
7	108.33	7	1.014	5.39	5.46
19	93.87	19	1.037	5.18	5.37
36	77.47	35	1.067	4.91	5.23
59	59.96	52	1.115	4.84	5.35
98	39.21	71	1.145	4.73	5.42
133	27.24	87	1.180	4.52	5.34
182	16.70	98	1.206	4.34	(5.23)

Mittel: 5.36

Unter der Annahme vollständiger Dissoziation der Alkalisalze berechnet sich für 25° aus Versuch 2

$$[\text{H}\cdot] = \sqrt{\frac{2.3 \times 4.47 \times 10^{-3}}{0.2^2 \times 5.3 \times 10^{10}}} = 2.2 \times 10^{-6}$$

und hieraus die Dissoziationskonstante der zweiten Stufe der Phosphorsäure zu

$$k_2 = \frac{2.2 \times 10^{-6} \times 0.1}{0.4} = 5.5 \times 10^{-7},$$

ein Wert, der etwas höher ist als der von G. A. Abbott und W. C. Bray¹ gefundene (1.95×10^{-7} bei 18°).

Aus unseren Versuchen ergibt sich zwischen 18 und 25° $\tau = 1.34$, zwischen 25 und 35° $\tau = 1.20$ und zwischen 18 und 35°

$$\tau = 1.26.$$

Dieser Wert ist mit dem für mineralsaure Lösungen geltenden so gut wie identisch. Hieraus muß gefolgert werden, daß die zweite Dissoziationswärme q der Phosphorsäure ($\text{H}_2\text{PO}_4' = \text{H}\cdot + \text{HPO}_4'' + q$) nur gering ist. Das nämliche ist aus den Neutralisationsversuchen von Thomsen und Berthelot² zu schließen.

Jodatzerfall in Flußsäure-Fluoridlösung.

In Ausübung des bisherigen Fixier- und Analysenverfahrens stellte sich heraus, daß trotz des Ausfließenlassens des Reaktionsgemisches unter der Oberfläche der Fixierlösung merkliche Verluste an Jod zufolge Verflüchtigung auftraten, wenn die Jodidkonzentration im Reaktionsgemisch klein und die Temperatur desselben höher war. Im letzteren Falle zeigte sich, daß auch im Reaktionskolben Jodverdampfung stattfand, indem der saure Titer des Reaktionsgemisches mit der Zeit abnahm. Wir gingen daher zu einem Verfahren über, bei welchem der Reaktionsfortschritt nicht an der Zunahme des

¹ Journ. Amer. Chem. Soc., 31 (1908), 729.

² Landolt und Börnstein, Tabellen, 4. Aufl. (1912), 874.

Jods, sondern an der Abnahme des nichtflüchtigen Jodats gemessen wird.

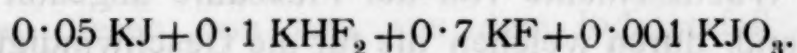
Zu diesem Zwecke wurde in der Probe des Reaktionsgemisches der Reaktionsverlauf durch Zugabe einer Na_2HPO_4 -Lösung aufgehalten. Die Menge des Phosphats wurde derart bemessen, daß die Azidität auf $[\text{H}\cdot] = 10^{-7}$ sinken mußte. Das freie Jod wurde hierauf mit Thiosulfat austitriert (x). Dann wurde mit viel Salzsäure versetzt und das neuerlich sich ausscheidende Jod, das dem Jodat äquivalent ist, mit Thiosulfat gemessen ($a-x$). Nach durchgeführter Jodattitration durfte bei weiterem Salzsäurezusatz keine Jodbildung mehr auftreten, wodurch wir uns vergewisserten, daß alles Jodat gemessen wurde.

In all den Fällen, wo keine Jodverluste zufolge Jodverflüchtigung auftraten, ergab die Titration des gebildeten Jods eine Kontrolle für die Richtigkeit der Titration des Jodats, indem in diesen Fällen die Summe $x + (a-x) = a = \text{konstant}$ sein mußte.

Zur Herstellung des Reaktionsgemisches dienten gewogene Mengen der Salze KF und KHF_2 . Die Innenseite aller verwendeten Gefäße wurden nach den Angaben von E. Deussen¹ mit einer Wachsschicht überzogen.

Die Konzentrationseinheit unserer Versuche ist $\text{cm}^3 \frac{1}{100} n$ -Lösung pro 100 cm^3 Probe.

Reaktionsgemisch.



1. Versuch.

$$t = 14.0^\circ$$

θ	$a-x$	x_m	Q	$10^2 k'_1$	$10^2 Q k'_1$
0	53.31	—	—	—	—
2	39.74	14	1.113	6.38	7.10
6	23.10	26	1.255	5.89	7.39
12	11.11	43	1.409	5.30	7.46
25	2.65	53	1.532	4.79	7.34

Mittel: 7.32

¹ Zeitschr. anorg. Chemie, 44 (1905), 300 und 408.

2. Versuch.

$$t = 25.0^{\circ}$$

θ	$a-x$	x_m	Q	$10^2 k'_1$	$10^2 Q k'_1$
0	48.49	—	—	—	—
2	36.16	18	1.149	6.37	7.32
6	21.04	31	1.275	5.88	7.50
13	8.92	45	1.434	5.32	7.63
27	1.75	55	1.560	5.05	7.88

Mittel: 7.58

3. Versuch.

$$t = 35.0$$

θ	$a-x$	x_m	Q	$10^2 k'_1$	$10^2 Q k'_1$
0	50.70	—	—	—	—
3	32.40	18	1.149	6.48	7.45
8	16.60	36	1.328	5.81	7.72
16	6.28	49	1.481	5.28	7.80
29	1.43	56	1.572	4.94	7.77

Mittel: 7.68

Ein anderer bei 35° angestellter Versuch ergab als Mittelwert 6.82. Die Versuche sind daher sehr schlecht reproduzierbar. Es ist dies einerseits darauf zurückzuführen, daß das von uns verwendete, grobkörnige Kaliumfluoridpräparat nicht homogen und sehr wahrscheinlich auch nicht ganz rein war, andererseits darauf, daß die Reaktionsgefäße trotz der Wachsschichte von der Flußsäure angeätzt wurden, ein Umstand, durch welchen die für die Geschwindigkeit maßgebende Wasserstoffionkonzentration unkontrollierbar beeinflußt wurde.

Immerhin läßt sich aus den Versuchen schließen, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktion von Eins nicht wesentlich verschieden sein kann. (Die beiden extremsten Werte sind 0.9 und 1.04.) Es liegt also hier der Fall vor, daß — innerhalb der Versuchsfehler — die Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur unabhängig ist. Wir konnten auf die exakte Durchführung der Fluoridversuche, die sich sehr umständlich und zeitraubend gestaltet

hätte, um so mehr verzichten, als wir im folgenden Kapitel einen noch krasserem Fall darzutun Gelegenheit haben werden.

Aus unserem 25°-Versuch berechnet sich die Azidität des Reaktionsgemisches zu

$$[H] = \sqrt{\frac{2.3 \times 7.58 \times 10^{-2}}{0.05^2 \times 5.3 \times 10^{10}}} = 3.6 \times 10^{-5}.$$

Andererseits ergeben sich — wieder unter der vereinfachenden Annahme vollständiger Dissoziation der Alkalisalze — aus den von H. Pick¹ für die Dissoziation der Flußsäure hergeleiteten Gleichgewichten (25°)

$$\frac{[H][F']}{[H]F} = 7.2 \times 10^{-4}$$

$$\frac{[HF'_2]}{[F'] [HF]} = 5.5$$

die Konzentrationen

$$[HF] = 0.02$$

$$[HF'_2] = 0.08$$

$$[F'] = 0.72$$

und — in hinreichender Übereinstimmung mit dem von uns auf kinetischem Wege ermittelten Werte —

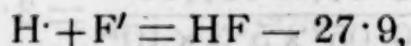
$$[H] = 2 \times 10^{-5}.$$

Allen diesen von uns aus dem Jodatzerfall kinetisch hergeleiteten Wasserstoffionkonzentrationen und Dissoziationskonstanten liegt natürlich die Affinitätskonstante der Essigsäure 1.8×10^{-5} als Bezugswert zugrunde.

Zur genauen Berechnung des Temperaturkoeffizienten des Jodatzerfalls in Flußsäure-Fluoridlösung aus thermischen Größen fehlt es an den notwendigen genauen Daten. Immerhin sind letztere wenigstens der Größenordnung und dem Vorzeichen nach bekannt, so daß wir zur Orientierung die Berechnung durchführen wollen.

¹ Nernst-Festschrift, Halle a. S., 1912.

Die Dissoziationswärme der Flußsäure ermittelt sich auf verschiedenem Wege¹ zu ungefähr 27·9 Ostwald'schen Kalorien. Unter der Annahme, daß die Flußsäure in unserem Reaktionsgemisch lediglich als HF vorläge, würde die Komplexbildungsgleichung lauten

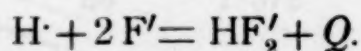


woraus sich nach

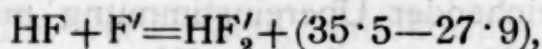
$$\log \frac{\tau}{1 \cdot 25} = \frac{-2 \times 27 \cdot 9}{406}$$

der Temperaturkoeffizient berechnet zu $\tau = 0 \cdot 91$.

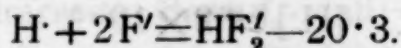
Nun liegt aber in unserem Reaktionsgemisch nach den oben angeführten Gleichgewichtsgleichungen die Flußsäure nur zu ca. 20% als HF und zu 80% als Bifluoridanion HF'_2 vor. Die den Temperaturkoeffizienten bestimmende Fortführungsreaktion des Wasserstoffions ist daher in erster Linie



Diese Wärmetönung ist nicht genau bekannt. Sicher ist sie um wenigstens geringer negativ² als die der Reaktion $\text{H} \cdot + \text{F}' = \text{HF}$. In erster Annäherung kann man setzen



woraus folgt



Aus dieser Wärmetönung berechnet sich unser τ zu 0·993.

Aus allem ergibt sich — in bester Übereinstimmung mit unseren kinetischen Versuchen — daß der Temperaturkoeffizient unserer Reaktion von Eins nur wenig verschieden sein kann.

Jodatzerfall in Sulfat-Bisulfatlösung.

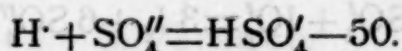
Unsere Bestrebungen galten nunmehr der experimentellen Realisierung eines extrem kleinen, und zwar echtgebrochenen

¹ Abegg-Auerbach, Handbuch der anorg. Chemie, IV, 2, p. 43.

² Abegg-Auerbach, ibid., p. 44.

Temperaturkoeffizienten. Das Wasserstoffion des Reaktionsgemisches mußte zu diesem Zwecke nach einer unter großer negativer Wärmetönung verlaufenden Reaktion in eine Komplexform übergeführt werden. Nachdem die Dissoziationswärme sehr schwacher Säuren (Konstante $< 10^{-8}$) sehr groß und negativ,¹ ihre Assoziationswärme also groß und positiv ist, kamen nur stärkere Säuren in Betracht. Zu stark durfte die Säure aber auch nicht sein, weil in diesem Falle die Überführung des Wasserstoffions in die undissoziierte Form der Säure durch das Anion der letzteren nur sehr unvollständig gelingen würde.

Als eine geeignete Säure erwies sich die Schwefelsäure nach ihrer zweiten Dissoziationsstufe² (Größenordnung 2×10^{-2}). Versetzt man eine schwach mineralsaure Lösung mit einer reichlichen Menge an Natriumsulfat, so wird das Wasserstoffion bis auf wenige Prozente in das Bisulfation HSO_4' überführt, ein Vorgang, der unter starker Wärmeabsorption verläuft:³



Aus dieser Wärme berechnet sich der Temperaturkoeffizient unserer Reaktion für 25° in einer Sulfat-Bisulfatlösung nach

$$\log \frac{\tau}{1.25} = \frac{-2 \times 50}{406}$$

zu $\tau = 0.71$. Es war also zu erwarten, daß in einer solchen

¹ H. Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Sammlung chem. Vorträge, Bd. 14 (Stuttgart 1909), p. 1.

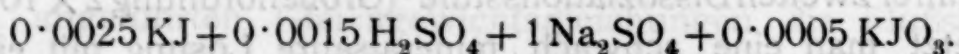
² Über die Dissoziation zweibasischer Säuren im allgemeinen und der Schwefelsäure im besonderen, s. R. Wegscheider, Monatshefte, 23 (1902), 599 und 26 (1905), 1235; R. Luther, Zeitschr. Elektrochemie, 13 (1907), 294; A. A. Noyes und M. A. Stewart, Journ. Amer. Chem. Soc., 32 (1910), 1133; J. B. Goebel, Zeitschr. phys. Chemie, 71 (1907), 652; K. Jellinek, ibid., 76 (1911), 257 und Sammlung Ahrens, 17 (1911), 112; C. Drucker, Zeitschr. Elektrochemie, 17 (1911), 398; 19 (1913), 797 und 20 (1914), 83; J. E. Enklaar, Zeitschr. phys. Chemie, 80 (1912), 617 und 81 (1913), 481.

³ Landolt und Börnstein, Tabellen, 4. Aufl. (1912), p. 904.

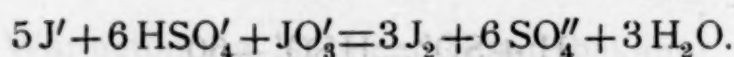
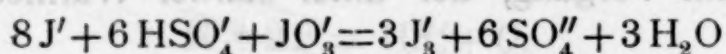
Lösung die Geschwindigkeit unserer Reaktion mit der Temperatur deutlich abnimmt.

Leider konnte bei unseren Versuchen nicht die Methode von Harcourt und Esson angewandt werden, da die Bedingungen der letzteren bei einigermaßen erheblichen Jodatkonzentrationen zu unmeßbar raschen Reaktionen führen, was nach der Lage der Dissoziationskonstante der zweiten Stufe der Schwefelsäure von vornherein zu ersehen ist.

Wir wählten ein Reaktionsgemisch mit äquivalenten Mengen an Jodat, Jodid und Bisulfat (in Form von Schwefelsäure und überschüssigem Sulfat), und zwar von der Zusammensetzung:



In diesem Gemisch verlaufen neben- und nacheinander die Reaktionen



Berücksichtigt man noch die Jodverdampfung, die im Hinblick auf die geringe Jodidkonzentration sehr merklich ist, so erscheint die strenge rechnerische Behandlung der Ergebnisse der Zeitversuche undurchführbar. Wir wählten daher zur Festlegung des Temperaturkoeffizienten abermals die Berechnung desselben aus den Zeiten, welche zum Ablauf der Reaktion zu bestimmten Bruchteilen (mit α bezeichnet) erforderlich sind. Diese Zeiten wurden wieder graphisch erhalten, indem $\log \vartheta$ als Abszisse und $\log \alpha$ als Ordinaten auf einem Millimeterpapierein gezeichnet wurden. Das α berechnet sich nach

$$\alpha = \frac{x}{a},$$

worin a der »saure Titer« und $(a - x)$ die laufende Jodatkonzentration bedeuten.

Fixier- und Analysenverfahren sowie Konzentrationseinheit sind dieselben wie im vorhergehenden Kapitel.

Die Versuche sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Die beiden Zeilen
Bruchteil-Isothermen verlaufen fast parallel. Ihr parallel zur Abszisse gemessener Abstand beträgt ungefähr

$$t = 17.5^\circ$$

θ	$\log \theta$	$a-x$	x	$-\log \alpha$
0	$-\infty$	30.00	0	∞
15	1.176	26.39	3.61	0.920
55	1.740	21.73	8.27	0.560
175	2.243	17.20	12.80	0.370
575	2.760	13.42	16.58	0.258

2. Versuch.

$$t = 17.5^\circ$$

θ	$\log \theta$	$a-x$	x	$-\log \alpha$
0	$-\infty$	30.42	0	∞
15	1.176	26.75	3.67	0.919
55	1.740	22.08	8.34	0.562
175	2.243	17.70	12.72	0.379
575	2.760	13.77	16.65	0.262

3. Versuch.

$$t = 31.5^\circ$$

θ	$\log \theta$	$a-x$	x	$-\log \alpha$
0	$-\infty$	30.64	0	∞
15	1.176	27.69	2.95	1.017
55	1.740	23.20	7.44	0.615
175	2.243	18.67	11.97	0.408
575	2.760	14.45	16.19	0.277

4. Versuch.

$$t = 31.5^\circ$$

θ	$\log \theta$	$a-x$	x	$-\log \alpha$
0	$-\infty$	31.27	0	∞
15	1.176	27.92	3.35	0.970
31	1.491	25.61	5.66	0.742
43	1.634	24.49	6.78	0.664
75	1.875	22.20	9.07	0.538
125	2.097	20.16	11.11	0.449
245	2.389	17.63	13.64	0.360

Die Versuche sind gut reproduzierbar. Die beiden Zeit-Bruchteil-Isothermen verlaufen leidlich parallel. Ihr parallel zur Abszisse gemessener Abstand beträgt ungefähr

$$\log \vartheta_2 - \log \vartheta_1 = -0.1,$$

woraus sich nach

$$\log \tau = \frac{-0.1}{31.5 - 17.5} = -0.0714$$

der Temperaturkoeffizient berechnet zu

$$\tau = 0.85.$$

Die Abweichung dieses Wertes von dem berechneten fällt innerhalb der Versuchsfehler, namentlich wenn man berücksichtigt, daß der berechnete Wert für verdünnte Lösungen gilt, während in unserem Falle eine hochkonzentrierte Salzlösung, also eine Änderung des Mediums vorliegt.

Um die Abnahme der Geschwindigkeit mit der Temperatur unzweifelhaft darzutun, wurden auch Versuche bei extrem hoher Temperatur, und zwar bei 80° angestellt. Der Grad der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit dieser Versuche ist ein geringerer, ein Umstand, der auf Wasserverdampfung und ganz besonders auf Jodverflüchtigung zurückzuführen ist. Beide Momente bedeuten eine Beschleunigung der Reaktion, welche bei den über mehrere Tage sich erstreckenden Messungen erhebliche Fehler bedingt. Namentlich ist es die unvermeidliche Jodverflüchtigung, die durch Freigabe von Jodion aus Trijodion reaktionsbeschleunigend wirkt. Das Ausmaß dieser Beschleunigung ist bei höherer Temperatur größer als bei tieferer und darauf ist es zurückzuführen, daß die Isothermen bei langandauernden Messungen gegeneinander konvergieren. Die Berechnung von τ darf daher nur aus solchen α -Werten erfolgen, für welche die beiden Isothermen parallel verlaufen oder $\log \vartheta_2 - \log \vartheta_1 = \text{konstant}$ ist. Für die erste Zeit der Messung trifft letzteres hinreichend genau zu.

5. Versuch.

$$t = 80.0^{\circ}$$

δ	$\log \delta$	$a-x$	x	$-\log a$
0	$-\infty$	31.59	0	∞
20	1.301	29.91	1.68	1.274
45	1.653	27.97	3.62	0.941
85	1.929	25.69	5.90	0.729
162	2.210	23.32	8.27	0.582
320	2.505	20.39	11.20	0.450

Die Verzögerung der Reaktion durch Temperaturerhöhung ist hier bereits sehr auffallend. So benötigt die Reaktion zu ihrem Ablauf z. B. zu 35.5% ($\log a = -0.45$) bei 31.5° 125 Minuten, bei 80.0° aber bereits 320 Minuten, also sehr viel mehr als die doppelte Zeit. Der Abstand der beiden Isothermen für 17.5° und 80.0° beträgt -0.5 , woraus sich das τ zu 0.83 berechnet.

Es liegt also hier ganz deutlich eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur vor, ein Fall, der unseres Wissens bisher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Die von Clara C. Benson¹ gemachte Beobachtung bezieht sich, wie schon in Mitteilung VI bemerkt wurde, auf eine »induzierte Reaktion« und hat mit dem Fall $\tau < 1$ allem Anschein nach nichts zu tun. In diesem Zusammenhange wäre dann noch eine von M. Bodenstein² an der Reaktion $\text{NO} + \text{O}_2$ gemachte Beobachtung zu erwähnen. Nach einer brieflichen Mitteilung des Herrn Bodenstein sind die diesbezüglichen Untersuchungen aber noch nicht abgeschlossen, ihr Abschluß ist erst für die nächste Zeit zu erwarten.

Jodatzerfall in Cadmiumjodidlösung.

Die Dushman'sche Reaktion ist für die experimentelle Überprüfung der eingangs abgeleiteten Formel ganz besonders

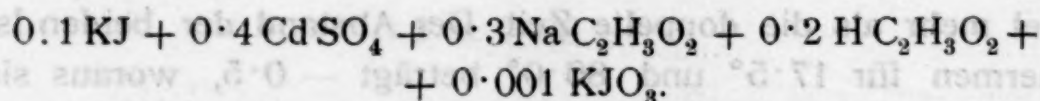
¹ Journ. of phys. Chem., 8 (1904), 116.

² Vortrag auf dem VII. Internat. Kongreß für angewandte Chemie in London 1909. Vgl. auch das Sammelreferat von M. Trautz, Zeitschr. für Elektrochemie, 18 (1912), 908.

geeignet, indem von den im Zeitgesetz vertretenen Stoffen nicht nur das Wasserstoffion, sondern auch das Jodion in Komplexformen übergeführt werden kann.

Es ist bekannt, daß die Halogenide des Cadmiums durch besonders geringe Dissoziationsgrade charakterisiert sind. Durch Zugabe von Cadmiumsalz zu unserem Reaktionsgemisch erzielt man also eine Überführung des Jodions in einen Komplex. Wenn die Komplexbildungsreaktion von einer merklichen Wärmetönung begleitet ist, so muß dies in einer Änderung des Temperaturkoeffizienten des Jodatzerfalls zum Ausdruck kommen.

Das untersuchte Reaktionsgemisch entsprach der Zusammensetzung:



Die Fixier- und Analysiermethode war wieder die gleiche wie in den vorhergehenden Kapiteln. Beim Basifizieren des Reaktionsgemisches mit Na_2HPO_4 -Lösung fiel ein Niederschlag von Cadmiumphosphat, welcher aber bei der Titration des Jods mit Thiosulfat nicht hinderlich war. Beim nachträglichen Ansäuern (zwecks Titration des Jodatjods) ging natürlich der Niederschlag wieder in Lösung.

Die Einheit der laufenden Jodatkonzentration ist cm^3 $\frac{1}{100}$ n -Lösung pro 100 cm^3 des Reaktionsgemisches.

1. Versuch.

$$t = 17.5^\circ$$

θ	$a-x$	x_m	Q	$10^3 k'_1$	$10^3 Q k'_1$
0	61.70	—	—	—	—
6	57.95	3	1.014	4.53	4.59
17	52.36	8	1.035	4.01	4.15
36	43.88	15	1.068	4.04	4.31
61	34.67	24	1.111	4.09	4.55
96	25.23	33	1.156	3.95	4.56
151	15.16	43	1.209	4.02	4.86
261	5.82	53	1.265	3.78	4.77
					Mittel: 4.54

2. Versuch. I]

$$8.88 \times 10^{-3} + t = 31.5^\circ$$

θ	$a-x$	x_m	Q	$10^3 k'_1$	$10^3 Qk'_1$
0	60.20				
5	52.84	4	1.018	11.32	11.5
16	41.37	14	1.063	9.66	10.2
32	29.26	26	1.121	9.40	10.5
47	21.37	36	1.171	9.10	10.7
67	13.89	43	1.210	9.35	11.3
97	7.57	50	1.249	8.79	11.0
142	3.06	55	1.283	8.74	11.2

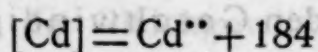
Mittel: 10.9

Die Wiederholung der Versuche führte zu Mittelwerten für k'_1 , welche von obigen nur unwesentlich abweichen. Die Messungen sind also gut reproduzierbar. Aus den beiden Versuchen berechnet sich der Temperaturkoeffizient zu

$$\tau = 1.87.$$

Er ist also durch den Zusatz von Cadmiumsalz wesentlich erhöht worden. Daß tatsächlich Komplexbildung vorliegt und das Ausmaß derselben ergibt die Berechnung. Aus unseren beiden Versuchen berechnet sich nämlich für 25° $k'_1 = 7.26 \times 10^{-3}$. Eine Lösung gleicher Zusammensetzung, aber ohne Cadmiumsalz, müßte nach den Essigsäure-Acetatversuchen für 25° ergeben: $k'_1 = 52.3 \times 10^{-3}$. Hieraus berechnet sich für das Reaktionsgemisch der beiden Cadmiumsalzversuche die aktuelle Jodionkonzentration — unter der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit dem Quadrat derselben proportional ist — zu $[J'] = 0.037$. Nachdem die potentielle Konzentration 0.1 ist, sind 63% des Jodions in Komplexform vorhanden.

Zur genauen Berechnung des Koeffizienten aus Wärmetönungen fehlt es an den notwendigen statischen und thermochemischen Daten. Zur allerersten Orientierung wird man die Wärmetönungen¹ (feste Formart in eckigen Klammern[])



¹Aus Landolt und Börnstein, Tabellen, 4. Aufl.

$$[J_2] = 2J' + 262$$

$$[Cd] + [J_2] = [CdJ_2] + 488 \cdot 3$$

$$[CdJ_2] = CdJ_2 - 9 \cdot 6$$

benützen können, aus welchen folgt:

$$Cd'' + 2J' = CdJ_2 + 32 \cdot 7.$$

Hieraus ergibt sich nach

$$\log \frac{\tau}{1 \cdot 34} = \frac{32 \cdot 7}{406}$$

der Temperaturkoeffizient unserer Reaktion zu

$$\tau = 1 \cdot 61.$$

Sinn und Größenordnung der durch Cadmiumsalzzusatz herbeigeführten Änderung des Temperaturkoeffizienten ergeben sich also aus Rechnung und Experiment übereinstimmend.

Allgemeines über die Temperaturkoeffizienten.

Die im vorstehenden theoretisch entwickelten und experimentell überprüften Beziehungen zwischen Wärmetönungen einerseits und kinetischen Temperaturkoeffizienten andererseits sollen nun auf ihre Folgerungen diskutiert werden.

Vorher möge aber einem eventuellen Einwand begegnet werden. Man könnte nämlich der Anschauung sein, daß die im vorstehenden untersuchten Reaktionen allzusehr den Charakter künstlicher Gebilde besitzen und anders geartet sind, als die Reaktionen, die für gewöhnlich Gegenstand kinetischer Messungen sind oder bei Naturvorgängen eine Rolle spielen. Eine derartige Anschauung wäre ganz unzutreffend. Die beobachteten extremen Temperaturkoeffizienten gehören Reaktionen an, die lediglich dadurch gekennzeichnet sind, daß ihrem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang rasch sich einstellende Gleichgewichte vorgelagert sind, womit zusammenhängt, daß in den Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktionen Gleichgewichtskonstante stecken. Derartige Reaktionen sind aber nicht nur sehr häufig, sondern

sie bilden sehr wahrscheinlich die Regel. Würde man nur jene Reaktionen, deren Geschwindigkeitskoeffizienten rein kinetische Größen sind, gelten lassen, so würde sich die ganze chemische Kinetik sehr wahrscheinlich auf einige wenige Gasreaktionen bei hoher Temperatur restringieren.

Wodurch sich unsere Reaktionen mit extremen Temperaturkoeffizienten von vielen anderen gleichgearteten unterscheiden, ist der Umstand, daß erstere so beschaffen sind, daß die dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerten Gleichgewichte bewußt und systematisch variiert werden können. Wir konnten daher Reaktionen mit extremen Koeffizienten »konstruieren« und waren nicht verhalten, unter den an der Grenze der Meßbarkeit liegenden Reaktionen planlos herumzusuchen, um auf solche extreme Temperaturkoeffizienten zu stoßen. Denn nicht immer sind wir in der Lage, auf die Natur des dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerten Gleichgewichtes eine Ingerenz auszuüben. Ganz besonders gilt dies für jene Gleichgewichte, nach welchen die »status nascens-Stoffe« entstehen, wenn wir an der wohl allgemein angenommenen Vorstellung festhalten, daß der status nascens kein besonderer Zustand, sondern ein instabiler, ephemerer Stoff ist. Bezeichnen wir den seiner Konzentration nach meßbaren Stoff mit S , die status nascens-Form des letzteren mit Sn , die status nascens-Wärme mit W , so muß ein chemisches Gleichgewicht von der Form existieren



das im Hinblick auf die Instabilität von Sn stark linksseitig sein muß. Zwei Grenzfälle sind dann denkbar. Entweder das Gleichgewicht stellt sich sehr träge ein, die laufende Konzentration von Sn ist sehr viel kleiner als die Gleichgewichtskonzentration, dann tritt der seiner Konzentration nach meßbare Stoff S in die geschwindigkeitsbestimmende Zeitgleichung, oder aber — und dieser Fall scheint der häufigere zu sein — die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist eine sehr große, die laufende Konzentration von Sn ist gleich der Gleichgewichtskonzentration, dann tritt die Konzentration von

Sn in die zeitbestimmende Differentialgleichung, in dem Geschwindigkeitskoeffizienten der gemessenen Reaktion findet sich versteckt die Gleichgewichtskonstante der status nascens-Reaktion und ihr Temperaturkoeffizient wird bestimmt durch die status nascens-Wärme.¹

Das Ergebnis der Diskussion unserer beiden Gleichungen

$$\frac{\tau'}{\tau} = e^{\frac{10}{RT(T+10)} (mQ_1 + nQ_2 + \dots + xq_1 + yq_2 + \dots)} \quad (\text{I})$$

$$U = Q - (aQ_1 + bQ_2 + cQ_3 + \dots) \quad (\text{II})$$

ist je nach dem Werte von T verschieden. Wir können drei typische Fälle unterscheiden.

Mittlere Temperaturen. Darunter sollen Temperaturen verstanden werden, bei welchen endotherme Reaktionen selten, exotherme Reaktionen die Regel sind. Es handelt sich also um die leicht zugänglichen Temperaturen.

Die Ausweichung wird wesentlich durch die Summe

$$mQ_1 + nQ_2 + \dots + xq_1 + yq_2 + \dots = \Sigma \sigma Q$$

beeinflusst. Bei Reaktionen hoher Ordnung — bei solchen ist die Möglichkeit eines extremen $\Sigma \sigma Q$ gegeben — ist erfahrungsgemäß die Summe $x+y+\dots$ klein gegenüber $m+n+\dots$, so daß der Wert von $\Sigma \sigma Q$ vornehmlich durch die Summe $mQ_1 + nQ_2 + \dots$ bestimmt wird.

Nach der Beschaffenheit der algebraischen Summe $\Sigma \sigma Q$ sind drei Unterfälle gegeben.

1. Die Komplexbildungswärmen seien alle positiv, daher auch $\Sigma \sigma Q > 0$. Der Wert von τ' wird umso größer sein, je größer $\Sigma \sigma Q$ ist. Mit dem Wachsen von τ' geht Hand in Hand eine Verringerung der Geschwindigkeit und des Umsatzes, indem das Gleichgewicht, zu welchem die Reaktion schließlich führt, im Sinne der Gegenreaktion verschoben wird. Bei hohen

¹ Die beiden Grenzfälle scheinen bei der Reduktion von Mangansalz durch Oxalsäure einerseits, durch Ameisensäure andererseits verwirklicht zu sein. Vgl. A. Skrabal, Zeitschr. anorg. Chemie, 42 (1904), 1 und Zeitschr. für Elektrochemie, 11 (1905), 653; A. Skrabal und J. Preis, Monatshefte für Chemie, 27 (1906), 503.

Bruttogleichung	$\Sigma \Delta Q$	Temperaturkoeffizient		Geschwindigkeitskoeffizient	Wärmetönung	Gleichgewichtskonstante
		beobachtet	berechnet			
Jodatbildung.						
1 $3 J_2 + 6 OH' = 5 J' + JO_3' + 3 H_2O \dots\dots\dots$	—	—	2.71	3.5×10^{19}	+ 138	2.8×10^{37}
2 $3 J_3' + 6 OH' = 8 J' + JO_3' + 3 H_2O \dots\dots\dots$	+ 113	zirka 4	5.13	7.7×10^{10}	+ 25	6.0×10^{28}
3 $3 J_3' + 6 CO_3'' + 3 H_2O = 8 JO_3' + 6 HCO_3' \dots$	+ 493	45	44.3	6.4×10^{-6}	— 545	1.3×10^6
4 $3 J_3' + 6 Ac' + 3 H_2O = 8 J' + JO_3' + 6 HAc.$	+ 637	100	100	1.0×10^{-26}	— 762	1.8×10^{-27}
5 $3 J_3' + 3 H_2O = 8 J' + JO_3' + 6 H \dots\dots\dots$	+ 661	—	115	7.7×10^{-16}	— 804	6.0×10^{-56}
Jodatzersfall.						
1 $8 J' + JO_3' + 6 H = 3 J_3' + 3 H_2O \dots\dots\dots$	—	—	1.25	1.5×10^{10}	+ 804	1.7×10^{55}
2 $8 J' + JO_3' + 6 H_3PO_4' = 3 J_3' + 6 HPO_4'' + 3 H_2O$	zirka ± 0	1.26	1.25	4.5×10^{-3}	+ 804	4.7×10^7
3 $8 J' + JO_3' + 6 HF_2' = 3 J_3' + 12 F' + 3 H_2O$	40	zirka 1	0.99	2.6×10^2	+ 926	8.2×10^{81}
4 $8 J' + JO_3' + 6 HSO_4' = 3 J_3' + 6 SO_4'' + 3 H_2O$	100	0.85	0.71	6.0×10^6	+ 1104	1.1×10^{15}

Werten von $\Sigma \sigma Q$ wird auch $a Q_1 + b Q_2 + \dots$ groß gegenüber Q (Formel II), so daß die Wärmetönung U der Reaktionen mit hohen Temperaturkoeffizienten negativ ist.

Alle diese Zusammenhänge lassen sich sehr schön an der Reaktion der Jodatbildung als Beispiel demonstrieren (siehe Tabelle auf p. 1223). Die Tabelle (Temperatur 25° C.) ist ohne weiters verständlich. Unter »Geschwindigkeitskoeffizient« befindet sich jener Wert der Geschwindigkeit, welcher der Reaktion zukommt, falls alle Stoffe der Bruttogleichung, beziehungsweise des Zeitgesetzes von der Konzentration 1 sind.

Die »Grundreaktion« $J_2 + OH' \rightarrow JO'_3$ hat einen normalen kleinen Temperaturkoeffizienten (2.7), sie verläuft unmeßbar rasch¹ (Koeffizient 3.5×10^{19}) und praktisch vollständig (Gleichgewichtskonstante 2.8×10^{37}). Ihre Wärmetönung ist positiv.

Mit zunehmenden Werten von $\Sigma \sigma Q$ gelangen wir schließlich zu einer Reaktion, deren Temperaturkoeffizient ganz abnorm groß (115), deren Geschwindigkeit unmeßbar langsam (7.7×10^{-46}), deren Umsatz unmeßbar klein (Gleichgewichtskonstante 6.0×10^{-56}) und deren Wärmetönung stark negativ ist (-804).

Allgemein werden wir sagen können: Rasche Reaktionen sind durch einen kleinen, in der Nähe von Eins gelegenen Temperaturkoeffizienten charakterisiert. Abnorm hohe Temperaturkoeffizienten sind äußerst langsamen, stark endothermen Reaktionen eigentümlich.

2. Die Komplexbildungswärmen seien alle negativ und daher auch $\Sigma \sigma Q < 0$. Dieser Fall ist komplizierter als der erstere, nachdem hier energetische Momente sehr stark hineinspielen. Wären diese nicht vorhanden, so würde τ' mit negativ zunehmendem $\Sigma \sigma Q$ immer kleiner und echtgebrochener werden und schließlich würden Reaktionen resultieren, deren Tem-

¹ Eine Folgeerscheinung des raschen Verlaufes ist die Einschiebung der Hypojoditstufe als metastabile Zwischenstufe, von wo ab die Reaktion der Jodatbildung sehr verzögert weiterschreitet (vgl. »Reguliergesetz« in Mitteilung V).

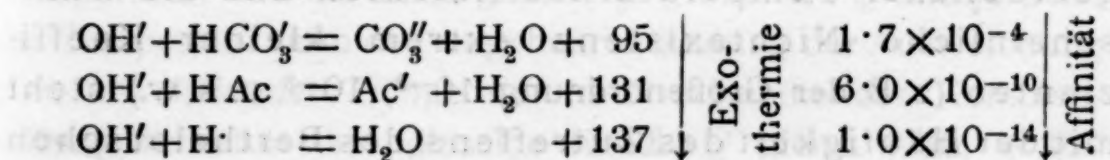
peraturkoeffizient äußerst klein (z. B. 10^{-2}), deren Geschwindigkeit unmeßbar langsam und deren Wärmetönung sehr hoch und positiv wäre. Der Fall $\Sigma \sigma Q < 0$ wäre dann genau symmetrisch zum Fall $\Sigma \sigma Q > 0$.

Die durch das Eingreifen energischer Momente bedingte Abweichung von dem einfachen Schema läßt sich sehr deutlich an dem Jodatzerfall als Beispiel demonstrieren (siehe Tabelle). Die »Grundreaktion« $\text{JO}_3 + \text{J}' + \text{H} \rightarrow \text{J}'_3$ ist eine sehr rasche und hat als solche einen kleinen Temperaturkoeffizienten (1.25). In dem Maße, als $\Sigma \sigma Q$ negativer wird, sinkt der Temperaturkoeffizient und wird schließlich sogar echtgebrochen, die Geschwindigkeit fällt aber nicht fortlaufend, sie sinkt anfangs sehr rasch und nimmt alsbald ebenso rasch wieder zu. Das Gleiche gilt für die Gleichgewichtskonstante der Bruttoreaktion, wenn der nach einer endothermen Reaktion in Komplexform überführte Stoff der Bruttogleichung angehört.

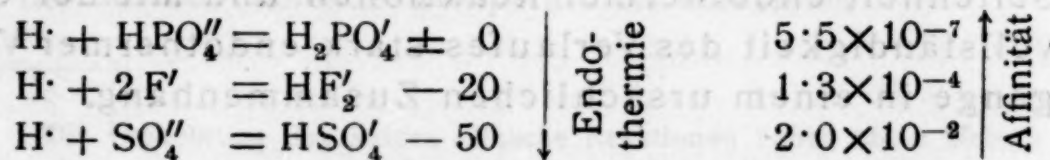
Diese Erscheinung hängt damit zusammen, daß die Affinität endothermer Reaktionen — zum Unterschied von den exothermen Vorgängen, deren Tendenz mit zunehmender Reaktionswärme im allgemeinen rasch größer wird — mit wachsender Endothermie im allgemeinen fällt.

Als Beispiel seien die im vorhergehenden benützten Komplexbildungsreaktionen angeführt:

a) Exotherme Reaktionen: Affinitätskonst.:



b) Endotherme Reaktionen: Affinitätskonst.:



Bei sehr hoher Endothermie ist die Affinität schließlich so gering, daß die Reaktion wesentlich im entgegengesetzten Sinne (\leftarrow) verläuft, Komplexbildung also nicht mehr statthat.

Der unvollständige Verlauf stark endothermer Reaktionen setzt also einerseits den Temperaturkoeffizienten eine untere Grenze, andererseits bedingt er, daß echtgebrochene Temperaturkoeffizienten nicht bei sehr langsamen, sondern bei relativ raschen Reaktionen anzutreffen sind.

Wäre das Eingreifen dieser energetischen Momente in die kinetischen Verhältnisse nicht gegeben, so wären bei extrem langsamen Reaktionen extrem kleine Koeffizienten (z. B. 10^{-2} , 10^{-3} u. s. w.) ebenso möglich und wahrscheinlich als extrem große (z. B. 10^2 , 10^3 u. s. w.).

Von der Symmetrie der Fälle $\sum \sigma Q > 0$ und $\sum \sigma Q < 0$ bleibt nur ein Kennzeichen aufrecht: Die Wärmetönung der Reaktionen mit kleinen (echtgebrochenen) Temperaturkoeffizienten ist groß und positiv. Dieser Zusammenhang zwischen Temperaturkoeffizient und Wärmetönung¹ der Bruttogleichung geht aus unseren beiden Tabellen besonders deutlich hervor: Der größte Koeffizient (115) entspricht (in algebraischer Zählung) der kleinsten Wärmetönung (— 804), der kleinste Koeffizient (0.71) der größten Wärmetönung (+ 1104).

Allgemein werden wir sagen können: Kleine, echtgebrochene Temperaturkoeffizienten finden sich bei raschen und mitteleraschen Reaktionen mit sehr großer positiver Wärmetönung. Die Seltenheit echtgebrochener Temperaturkoeffizienten und die wahrscheinliche Nichtexistenz extrem kleiner Koeffizienten (z. B. der Größenordnung 10^{-2} , 10^{-3} u. s. w.) steht mit der Häufigkeit des Zutreffens des Berthelot'schen Prinzips bei mittleren Temperaturen, also mit der Seltenheit endothermer Reaktionen und mit der Unvollständigkeit des Verlaufes stark endothermer Vorgänge in einem ursächlichen Zusammenhang.

¹ Die Wärmetönungen müssen »vergleichbar« sein (vgl. Mitteilung VII). In unserem Falle sind sie dies, denn sie gelten alle für ein Mol Jodat, das entweder gebildet wird oder zerfällt, also für äquivalente Umsätze.

Nachdem durch die von Nernst erweiterte Thermodynamik das Berthelot'sche Prinzip eine energetische Fundierung erhalten hat, erscheint es gerechtfertigt, den Fall $\tau < 1$ als wesentlich durch energetische Momente geregelt hinzustellen.

3. Als dritter Unterfall wäre noch die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß die einzelnen Komplexbildungswärmen von verschiedenem Vorzeichen sind, $\Sigma \sigma Q$ also klein und von Null nicht viel verschieden ist. Dieser Fall bedingt langsame Reaktionen mit kleinen Koeffizienten¹ und geringen Wärmetönungen der Bruttogleichung. Diese Möglichkeit ist von geringer Wahrscheinlichkeit und untergeordneter Bedeutung. Nachdem Reaktionen mit positiver Tönung die größere Wahrscheinlichkeit für sich haben, wird $\Sigma \sigma Q$ wahrscheinlich viel größer als Null sein, dann fällt aber dieser Unterfall wesentlich unter dem ersten Unterfall $\Sigma \sigma Q > 0$.

Tiefe Temperaturen. Darunter sollen Temperaturen verstanden werden, bei welchen nur exotherme Reaktionen verlaufen. Strikte trifft dies bekanntlich für den absoluten Nullpunkt und seine unmittelbare Nähe zu, praktisch werden wir aber hierzu alle Temperaturen zählen können, die sehr viel tiefer als Zimmertemperatur liegen.

Bestimmend für die Ausweichung ist neben der Summe $\Sigma \sigma Q$, welche immer positives Vorzeichen haben muß, die Temperatur. Sie ist umso größer, je größer $\Sigma \sigma Q$ und je tiefer die Temperatur. Um den ungeheuren Anstieg der Ausweichung $\tau' : \tau$ mit fallender Temperatur und zunehmender Komplexwärme darzutun sei dieselbe für $\Sigma \sigma Q$ gleich + 10, + 100 und + 661 — der höchste Wert der Tabelle auf p. 1223 — und für um 25° fallende Temperaturen berechnet.

¹ Die Umkehrung des Satzes »Rasche Reaktionen haben einen kleinen Koeffizienten« ist im Hinblick auf diese Möglichkeit nicht ohne weiteres zulässig.

Temperatur in Celsiusgraden	Ausweichung $\tau' : \tau$ für		
	$\Sigma \sigma Q = 10$	$\Sigma \sigma Q = 100$	$\Sigma \sigma Q = 661$
+ 25	1.06	1.7	38
\pm 0	1.07	1.9	74
— 25	1.08	2.2	182
— 50	1.10	2.6	607
— 75	1.13	3.4	3250
— 100	1.17	4.9	3.7×10^4
— 125	1.24	8.6	1.5×10^6
— 150	1.36	21.8	6.9×10^8
— 175	1.61	117.0	4.7×10^{13}
— 200	2.30	4093.0	7.4×10^{23}

Eine durch die Komplexbildungswärme $\Sigma \sigma Q = 661$ bedingte Ausweichung, die bei Zimmertemperatur 38 beträgt, erreicht darnach bei tiefen Temperaturen ganz horrende Werte. Nimmt man noch die Erfahrungstatsache hinzu, wonach die Temperaturkoeffizienten bei tiefen Temperaturen im allgemeinen groß sind,¹ so lehren unsere Überlegungen, daß dieselben untereinander auch sehr verschieden sein müssen. Erwägt man, daß ein großer Wert von $\Sigma \sigma Q$ in der Regel auch einen hohen Wert von $a Q_1 + b Q_2 + \dots$ bedingt, so werden nach Formel II die größten Temperaturkoeffizienten den Reaktionen mit kleinen (positiven) Wärmetönungen eigentümlich sein.

Allgemein werden wir sagen können: Bei tiefen Temperaturen sind die Temperaturkoeffizienten alle unechtgebrochen, sehr groß und untereinander sehr verschieden. Die Geschwindigkeit ist immer eine sehr kleine. Die Temperaturkoeffizienten sind ceteris paribus umso größer, je langsamer die Reaktion und je geringer ihre Wärmetönung ist.

Hohe Temperaturen. Mit zunehmender Temperatur nähert sich der Potenzexponent der Formel (I) dem Werte 0 und damit die Ausweichung dem Werte 1. Praktisch wird τ' von τ nicht mehr unterschiedlich sein, wenn $\tau' : \tau$ z. B. 1.01, beziehungsweise 0.99. Die Temperatur, bei welcher diese Aus-

¹ J. Plotnikow, Zeitschr. für phys. Chemie, 53 (1905), 605.

weichung erreicht wird, berechnet sich nach Gleichung I zu

$$T = \sqrt{\pm 50650 \times (\pm \Sigma \sigma Q)}.$$

Für $\Sigma \sigma Q = -100$ (Jodatzerfall) wird $T = 2250$, für $\Sigma \sigma Q = 661$ (Jodatbildung) wird $T = 5787$. Bei einigen tausend Graden absolut, in der Mehrzahl der Fälle sehr viel früher, werden also die Werte der durch die Beziehung I miteinander verknüpften Temperaturkoeffizienten praktisch einander gleich. Es existiert ein bevorzugter Wert, dem beide Koeffizienten mit steigender Temperatur sich nähern. Nach allen bisherigen Erfahrungen kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, daß dieser bevorzugte Wert gleich Eins ist, und zwar für alle Reaktionen. Die Geschwindigkeit wird von der Temperatur unabhängig.

Wir können daher sagen: Bei hohen Temperaturen ist die Geschwindigkeit aller Reaktionen groß, ihre Temperaturkoeffizienten nähern sich, unabhängig von der Wärmetönung, dem Grenzwerte Eins.

Wie im vorhergehenden gezeigt wurde, wird dieser Grenzwert bei raschen Reaktionen mit großer positiver Wärmetönung schon bei relativ tiefer Temperatur praktisch erreicht.

Was die Reaktionen anlangt, deren Koeffizient bei mittleren Temperaturen echtgebrochen ist, so dürfte sich auch letzterer mit steigender Temperatur schließlich dem Werte Eins nähern, während mit sinkender Temperatur — zufolge Verschiebung des Komplexgleichgewichtes — die Reaktion in eine solche mit unechtgebrochenem Koeffizienten übergeht.¹

Übersehen wir nunmehr den ganzen Wertbereich der Temperaturkoeffizienten, so ergibt sich folgende Sachlage:

¹ So geht z. B. die Reaktion $\text{JO}_3' + \text{J}' + \text{HSO}_4' \rightarrow \text{J}_3' + \text{SO}_4''$ mit echtgebrochenem Koeffizienten mit abnehmender Temperatur zufolge Verschiebung des Gleichgewichtes $\text{H} \cdot + \text{SO}_4'' \rightleftharpoons \text{HSO}_4' - 50$ im Sinne \leftarrow in die Reaktion $\text{JO}_3' + \text{J}' + \text{H} \cdot \rightarrow \text{J}_3'$ mit unechtgebrochenem Koeffizienten über.

1. Hohe, unechtgebrochene Temperaturkoeffizienten (Größenordnung 10^2 , 10^3 u. s. w.) sind bei unmeßbar langsamen Reaktionen vorauszusehen.

2. Unmeßbar rasche Reaktionen haben den Temperaturkoeffizienten Eins als Grenzwert.

3. Echtgebrochene, bei Eins gelegene Koeffizienten sind aus energetischen Gründen selten. Die Reaktionen mit echtgebrochenen Koeffizienten verlaufen mehr oder weniger rasch.

4. Echtgebrochene, sehr kleine Temperaturkoeffizienten (Größenordnung 10^{-2} , 10^{-3} u. s. w.) sind aus energetischen Gründen so gut wie unmöglich.

Hieraus geht indirekt hervor, daß

5. die der Messung leicht zugänglichen Reaktionen in der Regel einen kleinen, unechtgebrochenen Koeffizienten (Größenordnung 10^0 bis 10^1) besitzen.

Das häufige Zutreffen der R. G. T.-Regel ist demnach darauf zurückzuführen, daß es fast immer die bequem meßbaren Reaktionen sind, die den Gegenstand kinetischer Untersuchungen bilden.

Es soll nicht verschwiegen werden, daß van 't Hoff den wahren Sachverhalt mit der dem großen Forscher eigentümlichen Intuition richtig erkannt hat. Sehr deutlich erhellt dies aus einer nach seinem Tode veröffentlichten¹ Äußerung: »Dieser Quotient (2 bis 3) scheint also charakteristisch für Geschwindigkeiten, die nicht zu groß und nicht zu klein sind; denn, was diesbezüglich gemessen wurde, liegt innerhalb enger Grenzen.« Eine ähnliche Auffassung findet sich auch bei M. Bodenstein,² nach welchem sich die R. G. T. Regel daraus ergibt, daß sich der Vergleich auf jene Temperaturen bezieht, bei welchen die betreffenden Reaktionen meßbar sind, also auf Reaktionen ungefähr gleicher Geschwindigkeit.

¹ Die chemischen Grundlehren nach Menge, Maß und Zeit. Braunschweig 1912, p. 87.

² Gasreaktionen in der chemischen Kinetik, Leipzig 1899.

Die engen Grenzen der Temperaturkoeffizienten sind nach allem eine Folge des menschlichen Unvermögens, chemische Zeitphänomene messen zu können, welche ihrer Geschwindigkeit nach von sehr viel anderer Größenordnung sind als jene, welche die menschlichen Funktionen und die Lebensdauer des Einzelindividuums befristen.

Zum Schlusse sei noch auf einen Umstand aufmerksam gemacht, welcher — wie ich glaube — alle Beachtung verdient.

Es scheint ein allgemeines Gesetz zu existieren, das zeitlichen Vorgängen gegenüber eine ähnliche Rolle spielt wie das Le Chatelier-van 't Hoff'sche Prinzip gegenüber den Gleichgewichten, nur mit dem Unterschied, daß ersteres nicht so prompt und präzise wirkt wie letzteres, sonst würden explosionsartige Vorgänge eben unmöglich sein.

Dieses allgemeine Gesetz regelt den Verlauf zeitlicher Vorgänge nach der Seite kleinerer Geschwindigkeitswerte — in populärer Sprache — es sorgt dafür, daß die Bäume nicht in den Himmel wachsen. Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit ist bekanntlich unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen eine zweifache Funktion: eine Konzentrationsfunktion und eine Temperaturfunktion. Beide Funktionen werden durch die Geschwindigkeit geregelt.

Mit Erhöhung der Geschwindigkeit (z. B. durch Erhöhung der Konzentrationen oder der Temperatur) schiebt sich eine metastabile, reaktionsträge Zwischenstufe ein und von da ab verläuft die Reaktion nach einem anderen Zeitgesetze, und zwar gebremst zu Ende.¹ Je rascher eine Reaktion ist, d. h. je größer ihr Geschwindigkeitskoeffizient, umso näher liegt auch im allgemeinen ihr Temperaturkoeffizient der Eins. Es kann also bei großer Geschwindigkeit die Änderung der Temperatur keine oder nur eine geringe Steigerung der Geschwindigkeit herbeiführen. Beide Erscheinungen regeln den unter verschiedenen Konzentrations- und Temperaturverhältnissen statthabenden iso-

¹ Vgl. »Regulierungsgesetz« in Mitteilung 5.

thermen Verlauf einer Reaktion und setzen der Geschwindigkeit desselben eine obere Grenze.

Eine weitere Regelung der Geschwindigkeit tritt hinzu, wenn die Reaktion adiabatisch verläuft. Sie wird bedingt durch die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Wärmetönung. Bei großer Geschwindigkeit ist der Temperaturkoeffizient gleich Eins, der adiabatische Verlauf vermag also keine Steigerung der Geschwindigkeit mehr herbeizuführen. Bei geringer Geschwindigkeit ist der Temperaturkoeffizient im allgemeinen umso näher der Eins, je größer die Wärmeentwicklung ist. Die unter starker Selbsterhitzung verlaufenden Reaktionen erfahren zufolge ihres kleinen Temperaturkoeffizienten eine relativ nur geringe Steigerung ihrer Geschwindigkeit. Am promptesten wirkt die Geschwindigkeitsregulierung bei den bei mittleren Temperaturen vor sich gehenden stark exothermen und stark endothermen Reaktionen. Erstere besitzen einen echtgebrochenen Koeffizienten, erfahren also durch Selbsterhitzung eine Hemmung ihres Verlaufes. Letzteren ist ein hoher unechtgebrochener Temperaturkoeffizient eigentümlich, sie verzögern sich außerordentlich durch Selbstabkühlung.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß der Temperaturkoeffizient $k_{t+10} : k_t$ einer Reaktion notwendig eine Veränderung erfahren muß, wenn die am Zeitgesetze beteiligten Stoffe in Komplexformen übergeführt werden. Die Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten τ der ursprünglichen Reaktion und dem Koeffizienten τ' des zwischen den Komplexstoffen verlaufenden Vorganges ist durch die Formel geregelt

$$\frac{\tau'}{\tau} = e^{\frac{10}{RT(T+10)} (mQ_1 + nQ_2 + \dots + xq_1 + yq_2 + \dots)} \quad (I),$$

worin die indizierten Q und q die Wärmetönungen der Komplexbildungsreaktionen und die Summe $(m+n+\dots+x+y+\dots)$ die Reaktionsordnung bedeuten.

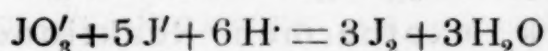
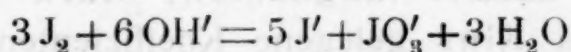
Mit der Veränderung des Temperaturkoeffizienten geht eine Veränderung der Wärmetönung der Bruttoreaktion Hand

in Hand. War Q die Wärmetönung der ursprünglichen Reaktion, so ist die Wärmetönung U der zwischen den Komplexstoffen verlaufenden Reaktion

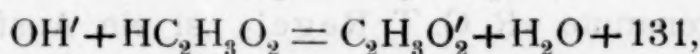
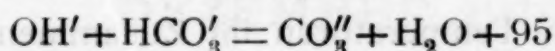
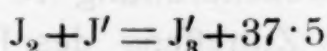
$$U = Q - (aQ_1 + bQ_2 + cQ_3 + \dots), \quad (\text{II})$$

wo a, b, c, \dots die Molekülkoeffizienten der Stoffe der Brutto-gleichung sind.

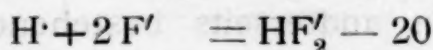
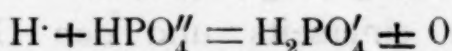
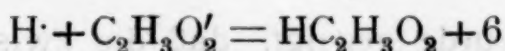
Die Formel (I) läßt bei Reaktionen hoher Ordnung eine große Veränderlichkeit des Temperaturkoeffizienten voraussehen. Sie wurde an zwei Reaktionen hoher Ordnung experimentell überprüft, und zwar wurden die beiden reziproken Reaktionen



des Gleichgewichtes $3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{J}' + \text{JO}_3' + 6\text{H}\cdot$ gewählt. Die an den Zeitgleichungen der beiden Reaktionen beteiligten Stoffe J_2 und OH' , beziehungsweise J' und $\text{H}\cdot$ wurden nach folgenden Gleichgewichtsreaktionen



beziehungsweise



in Komplexformen übergeführt. Die beobachteten Temperaturkoeffizienten und die nach Formel (I) berechneten ergaben hinreichende Übereinstimmung. Bei dieser Gelegenheit wurden die Grenzen der bisher gemessenen Temperaturkoeffizienten (1 und 7) außerordentlich erweitert, indem als höchster Temperaturkoeffizient zirka 100, als niedrigster zirka 0·8 experimentell beobachtet wurde. Mit dem Temperaturkoeffizienten 0·8 wurde zum ersten Male eine ein-

fache chemische Reaktion gemessen, deren Geschwindigkeit mit der Temperatur deutlich und sicher abnimmt.

Die Diskussion der experimentell verifizierten Formeln (I) und (II) läßt bezüglich der Größenordnung der Temperaturkoeffizienten folgende Schlüsse zu: Unmeßbar rasche Reaktionen haben den Koeffizienten Eins. Der Temperaturkoeffizient einer Reaktion ist im allgemeinen umso größer, je geringer die Geschwindigkeit und je weniger exotherm die betreffende Reaktion ist.

Bei den leicht zugänglichen mittleren Temperaturen sind hohe Temperaturkoeffizienten (Größenordnung 10^2 , 10^3 usw.) bei äußerst langsamen, stark endothermen Reaktionen, bei Eins gelegene Koeffizienten bei äußerst raschen, stark exothermen Reaktionen und echtgebrochene Koeffizienten bei mittlerraschen Reaktionen mit extrem hohen positiven Wärmetönungen vorauszusehen. Die relative Seltenheit echtgebrochener Temperaturkoeffizienten und die wahrscheinliche Nichtexistenz äußerst kleiner Koeffizienten (Größenordnung 10^{-2} , 10^{-3} usw.) steht mit der Häufigkeit des Zutreffens des Berthelot'schen Prinzips bei mittleren Temperaturen im Zusammenhang.

Die sogenannte »R. G. T. Regel« ist ein Ausfluß obiger Gesetzmäßigkeiten. Sie gilt für leicht meßbare Reaktionen, also für Reaktionen von ungefähr gleicher Geschwindigkeit.

Schließlich wurde gezeigt, daß die zwischen den Temperaturkoeffizienten einerseits und den Geschwindigkeiten und Wärmetönungen andererseits bestehenden Beziehungen den isothermen und adiabatischen Verlauf der Reaktionen nach der Seite kleinerer Geschwindigkeitswerte regulieren müssen.